THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond KUENTZLER

ÉTUDE PAR MESURES DE CHALEURS SPÉCIFIQUES A BASSE TEMPÉRATURE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE BORURES DES ÉLÉMENTS DE LA PREMIÈRE SÉRIE DE TRANSITION.

Soutenue le 8 juin 1970 devant la Commission d'Examen :

MM. H. DANAN — Président
F. GAUTIER — Examinateur
A. J. P. MEYER — "

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0013

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond KUENTZLER

ÉTUDE PAR MESURES DE CHALEURS SPÉCIFIQUES A BASSE TEMPÉRATURE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE BORURES DES ÉLÉMENTS DE LA PREMIÈRE SÉRIE DE TRANSITION.

Soutenue le 8 juin 1970 devant la Commission d'Examen :

MM. H. DANAN Président
F. GAUTIER Examinateur
A. J. P. MEYER "

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT.

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, F.TERROINE, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL

Professeurs :

H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE.............	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE..........	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN..........	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD..........	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY........	T.	Physique générale et Physique nucl.
L. SACKMANN..........	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE...............	T.	Chimie Physique
Mle M. PEREY.........	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB........	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY..............	T.	Biologie générale
H. BENOIT............	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER..............	T.	Physique générale et phys. corpuscul.
G. MILLOT............	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.........	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER...........	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER............	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.......	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE..........	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.........	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.............	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET............	T.	Electrochimie
G. OURISSON..........	T.T.P.	Chimie
A. COCHE.............	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF..............	T.	Physique générale
J. FRENKEL...........	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG...........	T.	Physique
J.P. LONCHAMP........	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE........	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET..........	T.T.P.	Chimie physique
R. ARMBRUSTER........	T.T.P.	Physique
A. ROCHE.............	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH.............	T.	Microbiologie
A. SIGOT.............	P.S.C.	Zoologie
A. FUCHS.............	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN..........	T.T.P.	Physique
P. MIALHE............	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL............	T.	Chimie biologique
J. PARROD............	T.T.P.	Chimie
R. WEY...............	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC........	T.T.P.	Physique
M. DAUNE.............	P.S.C.	Physique

R. GERARD................	Mathématiques
J. ROUX..................	Botanique
R. VOLTZ.................	Physique théorique
A. MICHARD...............	Géologie
Y. BOULANGER.............	Chimie biologique
D. DACUNHA-CASTELLE......	Mathématiques
J.P. BRETAGNOLLE.........	Mathématiques
J.J. RIEHL...............	Chimie
Cl. DELLACHERIE..........	Mathématiques
J. FAURE.................	Chimie-Physique
M. GROSMANN..............	Physique
G. DUNOYER de SEGONZAC...	Géologie
A. CHARLIER..............	Physique
Fr. SCHMITT..............	Physique
E. BIANCO................	Mathématiques
J. MARTINET..............	Mathématiques
J.P. JOUANOLOU...........	Mathématiques
Ph. ROPARTZ..............	Psycho-physiologie

Maîtres de Conférences associés :

E. DADE (Mathématiques) - M. DORSTAL (Mathématiques)
M. NIKOLIC (Physique corpusculaire) - J. WALSCH (Mathématiques).

Secrétaire général de la Faculté : M. N....

A MA FEMME

Ce travail* a été effectué au Laboratoire Pierre Weiss de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur A.J.P. Meyer, Directeur de Recherches au C.N.R.S., sous la direction de qui ce travail a été effectué.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur H. Danan pour l'intérêt qu'il a attaché à ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont également à :

Monsieur C. Carabatos du Laboratoire de Spectroscopie pour l'aide amicale qu'il m'a apportée lors de la mise au point des programmes de calcul.

Monsieur J.P. Lambour, qui a réalisé l'installation de mesure et qui, de plus, s'est révélé être un excellent collaborateur, tant sur le plan humain que sur le plan professionnel.

Madame F. Lapp et Monsieur R. Berninger, qui m'ont apporté leur concours surtout dans la dernière phase de ce travail.

* La partie initiale de ces recherches a été entreprise sous contrat D.R.M.E. n° 409/65.

TABLE DES MATIERES

Page

I. INTRODUCTION 1

A - Intérêt du travail 1

B - Rappel de la structure électronique des métaux de transition 2

C - Rappel des propriétés magnétiques des borures T_2B et TB 6

D - Diverses contributions de la chaleur spécifique à basses températures 8

II. METHODE EXPERIMENTALE (ACQUISITION DES DONNEES) 11

A - Base de la méthode 11

B - Technique de mesure 12

C - Calorimètre 19

D - Echantillons et porte-échantillons 21

III. METHODE EXPERIMENTALE (ANALYSE DES DONNEES) 23

A - Etalonnage du thermomètre 23

B - Calcul de la chaleur spécifique 25

C - Analyse numérique 26

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX 27

A - Chaleur spécifique du cuivre et choix des unités 27

B - Structures cristallines et préparation des échantillons 28

C - Chaleur spécifique de semi-borures des éléments de la première série de transition 32

D - Chaleur spécifique de monoborures des éléments de la première série de transition 37

E - Chaleur spécifique de quelques borures différents des T_2B et TB 42

Page

V. BILAN ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS 44

A - Structure électronique des borures et théorie du transfert d'électrons 44

B - Phénomènes de transition du ferromagnétisme au paramagnétisme 53

VI. CONCLUSION 62

VII. APPENDICE 64

A - Apports calorifiques parasites 64

B - Précision des mesures 68

BIBLIOGRAPHIE 73

CHAPITRE I

INTRODUCTION

A. INTERET DU TRAVAIL

Les métaux de transition forment une suite intéressante de composés d'insertion qui ont été étudiés par HÄGG (1921). Les atomes "métalloïdiques" d'hydrogène, d'azote, de carbone et de bore pénètrent dans les interstices des métaux de transition en formant des alliages de composition T_4X, T_2X, TX, et TX_2, où T est l'atome métallique et X le métalloïde, si le quotient du rayon de l'atome de métalloïde à celui de l'atome de métal est inférieur à 0,59. Cette famille de substances forme en général des composés où les sous-réseaux d'atomes métalliques ont des structures cubiques ou hexagonales compactes. Ces séries de substances sont caractérisées, d'une part, par la valeur élevée de leurs points de fusion, leur grande dureté, leur fragilité, propriétés généralement associées aux composés de type covalent, et d'autre part, par des conductivités électriques et thermiques comparables à celles des métaux. Pour respecter cet état de fait, on les nomme parfois "métaux durs".

Compte tenu de l'intérêt porté aux substances réfractaires, il est important de connaître la nature de leurs liaisons. Au cas où ces "métaux durs" seraient partiellement des composés covalents avec une proportion de liaisons directionnelles très fortes et des liaisons très localisées entre les atomes de non-métal, il semble peu probable que l'on puisse modifier leurs propriétés indésirables tout en retenant leurs points de fusion élevés. Si, toutefois, ces matériaux étaient essentiellement du type métallique, dans le sens que l'on attribue aux métaux de transition, il y aurait alors quelques raisons de supposer qu'il est possible de modifier leurs propriétés dans la direction souhaitée. C'est ainsi que se posait le problème vers 1960. Il y avait alors

peu de données expérimentales sur les "métaux durs" de telle sorte que DEMPSEY(1963) ne pouvait faire que des considérations générales et discuter qualitativement de ces substances. Il émit, cependant, l'hypothèse selon laquelle dans les "métaux durs" les atomes de métalloïde agiraient essentiellement comme donneurs d'électrons de valence à la bande d du métal considéré, la liaison covalente qu'implique les éléments métalloïdes ne jouant pas un rôle important. Presque simultanément l'étude des propriétés magnétiques fut entreprise par LUNDQUIST et MYERS (1961) pour les monoborures et par CADEVILLE et MEYER (1962) au Laboratoire Pierre WEISS pour les semi-borures et monoborures de la première série de transition. L'intérêt de ces deux séries de composés T_2B et TB réside dans l'existence de solutions solides $(T_a, T_b)_2B$ de structure quadratique et $(T_a, T_b)B$ de structure orthorhombique. Ceci a permis d'étudier d'une manière continue l'évolution des propriétés magnétiques des borures des métaux de transition, avec la concentration électronique de l'élément métallique, dans les deux séries de composés T_2B et TB, sans changement de structure notable à l'intérieur de chaque groupe. Cette étude systématique devait aboutir, après comparaison avec les alliages des métaux de transition de même concentration électronique, à un schéma qualitatif de la structure électronique des borures T_2B et TB.

Les mesures de chaleur spécifique à basses températures fournissant des résultats quantitatifs sur la structure électronique des alliages font l'objet du présent travail et viennent confirmer les hypothèses émises à partir des études antérieures.

B. RAPPEL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX DE TRANSITION

1. Structure atomique

L'existence dans le tableau périodique de trois longues périodes bien définies se terminant par Ni, Pd et Pt et corres-

pondant au remplissage respectif des couches 3d, 4d et 5d suggère que les propriétés particulières de ces métaux proviennent du caractère fortement d de leurs états de valence (MOTT 1964, FRIEDEL 1967).

L'originalité de ces états résulte de deux facteurs :

a) Les orbites d sont de faible extension par rapport à celles des autres états de valence (sp) d'énergies comparables et leur plus petit nombre de surfaces nodales sphériques permet une décroissance exponentielle (e^{-qr}) plus rapide (fig. 1). C'est pourquoi, les états d sont nettement plus localisés que les états (s,p) ; ils ne sont pas fortement perturbés par le potentiel de réseau et ne peuvent pas recouvrir de façon importante les états atomiques des autres atomes.

b) La croissance parabolique avec la distance au voisinage de l'origine des fonctions d fait que les électrons d écrantent peu la charge du noyau à l'intérieur d'un atome. Dans l'approximation de SLATER, la charge d'écran effective des électrons d est de 0,3 alors que pour les électrons s elle est de 1. C'est pourquoi, lorsque l'on parcourt une série de transition, les états d d'un atome se remplissent de façon préférentielle à celle des autres états de valence (s, p).

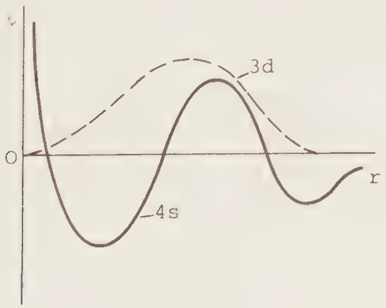


Fig. 1

2. Structure de bande des métaux de transition

a) Lorsque des atomes indépendants sont rapprochés les uns des autres dans un réseau, chaque état quantifié s'élargit en une bande permise. Ainsi, à chaque niveau atomique dégénéré N fois, correspond une bande complète de N états ; on peut ainsi se référer à la bande 3s, à la bande 4p etc... correspondant aux états atomiques.

b) Si l'on tient compte des caractéristiques de la structure atomique, l'approximation simplifiée de HARTREE suffit pour donner une idée de la structure de bande des métaux de transition (MOTT et JONES 1936, MUELLER 1967). Elle se caractérise par la superposition de :

- bandes d étroites en raison de la faible extension des orbitales d devant les distances interatomiques,

- bandes s, p étendues

- hybridation s-d faible.

c) Pour se faire une idée plus précise de la structure électronique des métaux de transition, il faut utiliser la méthode des liaisons fortes en tenant compte du théorème de BLOCH. On obtient ainsi des renseignements sur la largeur de bande et le décalage en énergie. Dans le cas d'une structure cristallographique cube centré, la bande est subdivisée en une demi-bande liante et une demi-bande antiliante connectées par une région de faible densité d'états (FRIEDEL 1958, 1962, 1967, BELDING 1959, ASDENTE et FRIEDEL 1961, 1962). On représente ci-dessous la densité d'états n(E), c'est-à-dire le nombre d'états par unité d'énergie, dans le cas d'un métal de transition. Le niveau de Fermi E_F traverse deux bandes incomplètes.

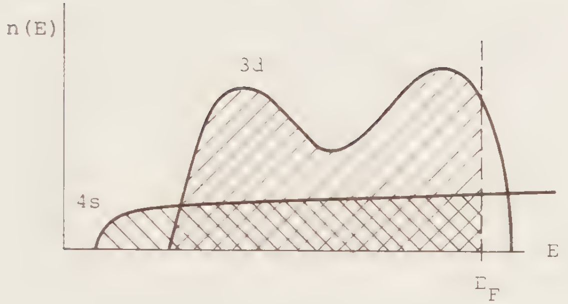


Fig. 2

3. Magnétisme des métaux de transition

L'étude du magnétisme dans les métaux de transition exige de tenir compte de la dépendance en spin des corrections de corrélations par rapport au schéma de Hartree.

a) Le passage du schéma de HARTREE au schéma de HARTREE-FOCK introduit des corrections d'échange. Les termes d'échange dans l'énergie d'interaction de deux fonctions de BLOCH sont de la forme :

$$-J_{mm'}^{ij} = - \langle \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{jm'}(1)\psi_{im}(2) \rangle \qquad (1)$$

où i et j désignent les sites et m et m' les nombres quantiques orbitaux correspondants. Il est important de relever la faible influence des termes interatomiques ($i \neq j$) vis-à-vis des termes intra-atomiques ($i=j$), ceci à cause de la décroissance exponentielle des fonctions atomiques : $\psi_{im} \to e^{-qr}$.

b) Il faut tenir compte également des corrélations de COULOMB.

c) Le changement d'énergie moyen est représenté par $\overline{U}_{eff} = \frac{1}{5}(U_{eff}+4J_{eff})$ où U_{eff} désigne le terme de self-energy et J_{eff} les termes d'échange, tous deux réduits par les corrélations cinétiques interatomiques.

d) Un calcul de stabilité des moments magnétiques à 0°K conduit au critère de ferromagnétisme de STONER (1946)

$$n(E_F)\ \overline{U}_{eff} > 1 \qquad (2)$$

En accord avec ce critère, le ferromagnétisme s'observe uniquement à la fin de la première série de transition, où $\overline{U}_{eff}$ est maximum et où le niveau de Fermi traverse une bande d étroite à densité d'états élevée.

Le ferromagnétisme des éléments de la fin de la série (Feα, Co, Ni) s'explique dans un schéma de bandes par une séparation des bandes d de spins opposés provenant de l'énergie $\overline{U}_{eff}$. Le moment magnétique résulte de la différence d'occupation des deux demi-bandes d. Nous représentons ci-dessous le schéma de bande d'un métal de transition ferromagnétique. Cette image sera fréquemment utilisée dans la suite.

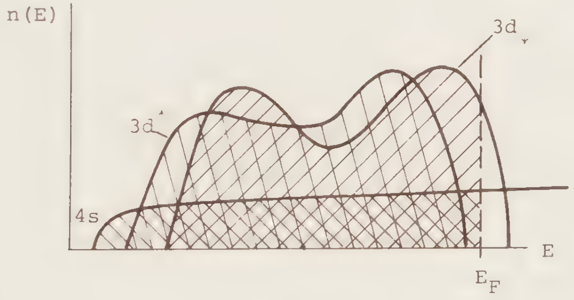


Fig. 3

C. RAPPEL DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES BORURES T_2B ET TB

Les principaux résultats expérimentaux sur les borures sont déduits de mesures d'aimantations effectuées sur les nombreux composés et solutions solides ferromagnétiques. Une manière intéressante de représenter ces résultats consiste à tracer

l'équivalent de la courbe de SLATER-PAULING des alliages ferromagnétiques d'éléments de transition. Rappelons que, dans le cas des alliages ferromagnétiques forts tels que Ni-Cu, Ni-Co, Ni-Fe, Co-Fe, la courbe de SLATER-PAULING montre une variation linéaire avec une pente $dM/dZ \simeq -1\mu_B$ pour le moment magnétique moyen M en fonction du nombre atomique moyen. Cette loi est vérifiée quand on dissout les éléments voisins Cu, Ni, Co, Fe, mais n'est plus vraie si l'on dissout des éléments plus éloignés les uns des autres dans le tableau périodique, tels que, par exemple Cr dans Co, Ni. La relation expliquant la partie décroissante de la courbe de SLATER-PAULING dans le cadre d'un modèle de bande rigide s'écrit :

$$\bar{M} = M_o - Zc\mu_B \qquad (3)$$

Cette relation signifie que si l'on dissout une concentration c d'impuretés de différence de charge nucléaire Z dans une matrice, on varie de Zc le nombre d'électrons, ces électrons étant ajoutés (ou enlevés, suivant le signe de Z) principalement à la bande d incomplète puisqu'elle a une densité d'états beaucoup plus grande que la bande s. Il faut donc retrancher $Zc\mu_B$ du moment M_o de la matrice pour obtenir le moment de l'alliage. Ceci n'est plus valable pour les alliages ferromagnétiques dont l'un des constituants appartient au début de la série de transition. Pour ces alliages, la pente est $dM/dZ \simeq +1\mu_B$. CADEVILLE et MEYER (1962) ont porté les moments à saturation en fonction du nombre atomique moyen de l'alliage des éléments de transition pour les alliages binaires métalliques, pour les semi-borures et pour les monoborures, afin de comparer leurs comportements magnétiques. Les trois graphiques sont similaires mais décalés les uns par rapport aux autres. Le décalage par rapport aux alliages est d'environ 0,8 unités vers les faibles concentrations en électrons en ce qui concerne les semi-borures et d'environ 1,7 unités pour les monoborures. Pour les fins de séries, tout se passe donc comme si chaque atome de bore cédait environ 1,7 électrons à la bande d du métal.

D. DIVERSES CONTRIBUTIONS DE LA CHALEUR SPECIFIQUE A BASSE TEMPERATURE

A basse température, la chaleur spécifique d'un métal est la somme de plusieurs contributions (HEINIGER, BUCHER, MULLER 1966).

1. Chaleur spécifique de réseau

L'excitation thermique des vibrations cristallines donne lieu à une contribution à la chaleur spécifique des solides s'écrivant

$$C_r = 3Nk \int \frac{(h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT)}{\left[\exp(h\nu/kT) - 1\right]^2} \, g(\nu) d\nu \qquad (4)$$

où $g(\nu)d\nu$ représente le nombre de modes normaux de fréquences comprises entre ν et $\nu+d\nu$.

Pour ν petit, c'est-à-dire à basse température, la fonction de distribution $g(\nu)$ est celle d'un milieu élastique continu et a la forme

$$g(\nu) = \alpha_2 \nu^2 = 4\pi V \left\langle \frac{1}{v^3} \right\rangle^{-1/3} \nu^2 \qquad (5)$$

la moyenne portant sur les modes longitudinaux et transversaux, ainsi que sur toutes les directions des vitesses des ondes du réseau. Le coefficient α_2 est déterminé par les constantes élastiques et la densité du cristal. Dans le cadre de la théorie de DEBYE, les fréquences sont limitées à une valeur maximum ν_{max}. L'équation (4) s'écrit dans ces conditions :

$$C_r = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\theta_o}\right)^3 \qquad (6)$$

θ_o, la température caractéristique de DEBYE est donnée par l'expression

$$\theta_o = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi V}} \, \frac{h}{k} \left\langle \frac{1}{v^3} \right\rangle^{-1/3} \qquad (7)$$

où V est le volume atomique.

Si l'on exprime la chaleur spécifique en joule $mole^{-1} deg^{-1}$ l'expression (6) devient

$$C_v = 1941 \frac{T^3}{\theta^3} \qquad (8)$$

L'erreur sur l'approximation en T^3 est inférieure à 1% pour les températures $T<\theta_0/12$ et en général négligeable au-dessous de 20°K pour les données de chaleur specifique de métaux et alliages de transition.

2. Chaleur spécifique électronique

La contribution à la chaleur spécifique à basse température d'un gaz d'électrons dégénéré sans interaction est linéaire en T et proportionnelle à la densité d'états électroniques $n(E_F)$ au niveau de Fermi :

$$C_{el} = \gamma T = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 n(E_F) T \qquad (9)$$

où

$$n(E_F) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{S.F} \frac{dS}{|\mathrm{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})|} \qquad (10)$$

Ces relations sont encore valables pour des électrons interagissants si les excitations peuvent être considérées comme un gaz de quasi-particules où $E(\vec{k})$ est le spectre d'excitation des quasi-particules. Le coefficient γ est important dans la mesure où il fournit une information directe sur le spectre d'énergie au voisinage de la surface de Fermi (S.F.).

3. Chaleur spécifique nucléaire

Des termes additionnels dans la chaleur spécifique, importants dans un domaine de température restreint, peuvent provenir des interactions du noyau avec les électrons. Pour la discussion de telles contributions de chaleur spécifique, ces interactions peuvent être décrites par des champs magnétiques ou électriques effectifs sur le noyau. Ceux-ci agissent sur le moment magnétique dipolaire μ ou sur le moment électrique quadripolaire Q du noyau et lèvent ainsi la dégénérescence (2I+1) en l'absence de champs effectifs (I:spin nucléaire). La chaleur spécifique nucléaire mentionnée est une conséquence de la dépendance en température de la distribution des orientations de spin

parmi les niveaux d'énergie Zeeman.

La chaleur spécifique hyperfine associée à N noyaux ayant un spin I et un moment magnétique μ, situés dans un champ magnétique effectif He, est égale à

$$C_n = Nk\left\{ \frac{1}{3} < \frac{I+1}{I} (\mu He)^2 > \left(\frac{1}{kT}\right)^2 - \frac{1}{30} \times \right. \tag{11}$$
$$\left. \cdot < \frac{(I+1)(2I^2+2I+1)}{I^3} (\mu He)^4 > \left(\frac{1}{kT}\right)^4 + \ldots \right\}$$

pour $kT >> \mu He$. La moyenne est à prendre sur les différents noyaux et sur les positions du réseau inéquivalentes.

4. Chaleur spécifique des ondes de spin

La détermination des fonctions thermodynamiques pour un système d'ondes de spin est relativement aisée avec certaines approximations dans un cas simple tel que celui des ferromagnétiques et des antiferromagnétiques à deux réseaux. Dans un ferromagnétique avec une loi de dispersion quadratique, les ondes de spin contribuent avec un terme proportionnel à $T^{3}/2$ dans la chaleur spécifique. La théorie d'un antiferromagnétique à deux sous-réseaux conduit à un terme en T^3.

D'autres contributions à la chaleur spécifique peuvent intervenir dans des cas très particuliers dont nous ne tiendrons pas compte dans ce bref rappel. Pour de nombreux métaux et alliages, ce sont les termes électroniques et de réseau qui prédominent dans le domaine de température compris entre 1,2 et 4,2°K. Les deux coefficients γ et β correspondent alors à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la droite $C/T=\gamma+\beta T^2$ lorsque l'on porte C/T en fonction de T^2.

CHAPITRE II

METHODE EXPERIMENTALE (ACQUISITION DES DONNEES)

A. BASE DE LA METHODE

Si l'absorption d'une quantité de chaleur ΔQ augmente la température d'un corps d'une faible quantité ΔT, la capacité calorifique C à cette température est par définition :

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} (\Delta Q/\Delta T) \qquad (12)$$

Une détermination expérimentale directe de la capacité calorifique nécessite des mesures précises de température et de chaleur. La source la mieux adaptée à cette dernière est la chaleur de Joule produite par le passage d'un courant électrique dans une résistance que l'on détermine par l'intermédiaire de la puissance électrique dissipée et du temps de chauffage.

Par exemple, dans une méthode à "chauffage permanent", une puissance constante est appliquée continuellement à l'échantillon, et l'on observe la vitesse à laquelle la température augmente.

Dans une méthode à "chauffage intermittent", on applique une puissance constante pendant de brefs intervalles de temps et l'on enregistre chaque saut de température qui en résulte.

Une étude calorimétrique doit tenir compte des différents apports thermiques parasites : vibrations excessives, désorption de gaz, émission ou absorption de lumière et autres radiations électromagnétiques (incluant les signaux locaux de télévision), conductivité thermique le long des fils électriques, conduction par gaz, etc... Les mesures à basses températures qui concernent de faibles capacités calorifiques sont fréquemment sensibles à une puissance aussi faible que quelques centièmes d'erg/sec. L'apport de chaleur parasite doit être maintenu

au-dessous de cette valeur, ou soigneusement mesuré et utilisé pour correction. La méthode de "chauffage intermittent", que nous avons appliquée, tient compte de ce problème en faisant pour chaque point expérimental une détermination de la chaleur parasite. Un tel procédé est indispensable s'il n'est pas possible de maintenir l'importance de la chaleur parasite sensiblement constante pendant d'assez longues périodes. Dans cette méthode, par suite des conductibilités thermiques finies, le thermomètre met un certain temps à atteindre l'équilibre après chaque apport de chaleur ΔQ. Il faut par conséquent enregistrer la température continuellement, avant, pendant et après chaque apport ΔQ, afin de déterminer l'accroissement ΔT. Un tel programme peut être mené avec grande précision mais le nombre de points qu'il est possible de traiter dans un temps raisonnable avec suffisamment de précision est limité.

B. TECHNIQUE DE MESURE

1. Mesure de la température

(WHITE 1959, HOARE et al. 1961, ROSE-INNES 1964).

Les travaux théoriques sur les phénomènes thermiques sont exprimés en termes de température absolue. Les mesures de température d'autre part se réfèrent à des propriétés observables à partir de thermomètres appropriés. Ils sont étalonnés séparément, non pas à l'aide d'une échelle absolue, mais plutôt par comparaison avec un thermomètre "universel" secondaire, qui diffère suivant les domaines de température (thermomètre à gaz, susceptibilité magnétique, thermomètre à pression de vapeur). Ces faits conditionnent la précision absolue des résultats expérimentaux.

a) Résistances de carbone

Notre thermomètre est une résistance de carbone Allen Bradley $\frac{1}{8}$ W avec une résistance nominale R de 47 ohms à température ambiante. Une résistance de 100Ω a également été utilisée. Pour les résistances de carbone Log R varie approximative-

ment comme 1/T à basse température, ce qui entraîne une augmentation de sensibilité lorsque la température diminue. Avec certaines résistances, on atteint une précision de 1% sur la température en mesurant la résistance à 0,6% à 20°K, tandis qu'il suffit de la connaître à 6,0% à 2°K. Pour la résistance de 47Ω à l'ambiante, on passe de 460Ω à 4,2°K à 12 kΩ à 1,2°K. Dans le cas de 100Ω nominal, on passe de 1300Ω à 4,2°K à 70 KΩ à 1,2°K. L'insensibilité au champ magnétique et, dans notre cas, la faible chaleur spécifique de la résistance, qui d'ailleurs est une fonction monotone de la température, rendent ce type de résistance très utile.

Pourtant, il faut rappeler deux désavantages essentiels de ces thermomètres. D'une part, l'étalonnage des résistances change de façon incontrôlable, lorsqu'elles sont soumises à un cycle entre la température ambiante et celle de l'hélium liquide. C'est pourquoi, dans les mesures précises, il est nécessaire de faire un étalonnage lors de chaque expérience. D'autre part, aux températures de l'hélium liquide, l'étalonnage de la résistance de carbone varie au cours du temps. L'étalonnage des résistances Allen Bradley change d'environ 10^{-3}°K par semaine à 4,2°K (NEIGHBOR 1966). Il faut donc éviter d'étalonner les résistances plusieurs jours après la mesure, ce qui demanderait une correction correspondant à un décalage en température pour une valeur R donnée, $\frac{dR}{dt}$ variant aussi.

Ces inconvénients font que les résistances de carbone ont tendance à être supplantées par les résistances de germanium dopé car pour ces dernières l'étalonnage n'est pas affecté par les chocs thermiques. Cependant l'exploitation des données est plus délicate, les formules d'interpolations étant moins bien connues et plus laborieuses (OSBORNE 1966).

Pour utiliser au mieux les résistances de carbone, il faut prendre un certain nombre de précautions, surtout aux très basses températures. Elles sont sensibles à la puissance dissi-

pée par le courant de mesure, la résistance décroissant lorsque le courant augmente. Ceci semble provenir de la faible conductivité thermique du matériau. Il y a en effet un gradient de température dans le thermomètre dû à l'effet Joule. Cette variation de la résistance avec le courant conduit à utiliser le thermomètre dans des conditions parfaitement définies. BERMAN a indiqué en 1954 une relation entre l'acroissement de température dans le thermomètre et la puissance fournie, pour les résistances Allen-Bradley (100Ω ; $\frac{1}{2}$ W) :

$$dP/dT = 3{,}9.10^{-5} \;.\; T^{1,6} \text{ W/deg.} \qquad (13)$$

J. RAFALOWICZ et B. SUJAK (1964) déterminent graphiquement le courant de mesure à ne pas dépasser. Dans le cas de mesures au-dessus et en-dessous du point λ de l'hélium, il faut éviter de mettre le thermomètre en contact avec l'hélium liquide. En effet, en-dessous du point λ, l'hélium II pénètre dans la résistance, produisant un soudain accroissement de la valeur de la résistance.

b) <u>Etalonnage du thermomètre</u>

<u>Principe</u>

C'est à partir de la pression de vapeur d'hélium que s'effectue l'étalonnage en température ; comme pour tout gaz liquéfié, elle diminue lorsque la température décroît. VAN DIJK et ses collègues de LEIDEN (1958) donnent l'équation thermodynamique entre P et T pour la vapeur d'hélium.

$$\text{Log } P = -\frac{l_o}{RT} + \frac{5}{2}\text{ Log } T - \frac{1}{RT}\int_o^T S''.dT + \frac{1}{RT}\int_o^P V''.dP - \frac{2B}{V''} + \text{Log}\frac{PV''}{RT} + i_o \qquad (14)$$

où P s'exprime en millimètres de mercure, l_o = 59,50 joules/mole et i_o = 12,2440. Il existe des tables de correspondance entre T et P, auxquelles on peut se référer pour l'étalonnage.

H. MONTGOMERY (1965) propose une formule empirique basée sur l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON :

$$\frac{1}{T} = \sum_{n=0}^{n=N-1} a_n \, (\mathrm{Log}\ P)^n$$

qui se révèle très utile dans l'exploitation des données par calculateur.

En pratique, pour étalonner la résistance de carbone, il suffit de la mettre en contact thermique avec un bain d'hélium par introduction d'hélium d'échange dans le récipient calorimétrique, puis de mesurer la pression au-dessus du bain en ayant soin de la réguler.

En réalité cette façon de procéder n'est satisfaisante qu'au-dessous du point λ (2,17°K), l'hélium liquide ayant alors une conductivité thermique excellente, de telle sorte que la température est la même à tous les niveaux du bain. Dans ce cas, il n'y a pas non plus de correction de pression hydrostatique à apporter et, comme le tube permettant de relever la pression directement au-dessus du bain est de grand diamètre, les corrections de pression gazeuse sont également négligeables.

Au-dessus du point λ le problème est moins simple, car le fluide peut présenter une température plus élevée au voisinage de la surface qu'à une certaine profondeur. Pour faire des mesures de T précises, on utilise un bulbe à pression de vapeur. Comme le montre la fig. 7, il est relié aux manomètres par un tube gainé, de manière à éviter que ne se forme un point plus froid dans le tube que dans le bulbe. On a pris soin d'utiliser des tubes de diamètre suffisant pour éviter une différence de pression thermomoléculaire. Si le tube reliant une enceinte (température T) à un manomètre (température θ) est d'un diamètre trop petit comparativement au libre parcours moyen des molécules de gaz, le gaz se trouvera à une pression plus forte dans la partie chaude que dans la partie froide. La différence de pression Δp entre ces deux extrémités est donnée par

$$\frac{\Delta p}{p} = 724{,}2.\left(\frac{1}{pR}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{\theta}\right)^{2{,}294}\right] \qquad (15)$$

R étant le rayon du tube. ROBERTS et SYDORIAK (1956) fournissent une étude détaillée concernant la correction de pression thermomoléculaire, représentée par le graphique 4 qui indique la correspondance entre le rapport p_{froid}/p_{chaud} et le produit Rp_{chaud}.

La correction hydrostatique peut encore être négligée grâce à la proximité du bulbe et des trois résistances de carbone.

Quant à la présence du gaz d'échange dans l'enceinte calorimétrique, en plus de l'amélioration de l'équilibre thermique du système, elle limite l'importance des phénomènes de KAPITZA (DIXON et al. 1965).

Description d'un étalonnage

Lors de l'étalonnage, la température du bain d'hélium est abaissée au-dessous de son point d'ébullition normal et le gaz d'hélium est envoyé dans le bulbe par petites quantités jusqu'au moment où la pression mesurée cesse de croître. Ceci montre que le gaz commence à se liquéfier dans le bulbe, et qu'il est superflu d'en rajouter. Avant de laisser le calorimètre se réchauffer, il faut mettre le bulbe en communication avec un ballon pour éviter une surpression. On peut également utiliser le récipient calorimétrique comme bulbe, les résultats demeurant satisfaisants. Il faut approximativement 6 heures pour obtenir 20 points d'étalonnage entre 1,2 et 4,2°K, en stabilisant pour chacun d'eux la pression au-dessus du bain d'hélium environ 20 minutes. Durant les mesures, il est impératif de brasser vigoureusement le liquide à partir d'un chauffage dans le fond du dewar et d'approcher chaque pression successive par les hautes températures. Ces précautions améliorent l'équilibre et empêchent la formation de couches de température (HOARE et ZIMMERMAN 1959). Pour ce faire, on règle la pression au-dessus du bain, au moyen d'un système de vannes, de manière à ce qu'elle soit légèrement décroissante dans le temps. En augmentant alors le taux de vaporisation de l'hélium par dissipation électrique dans le fond du cryostat, on stabilise la

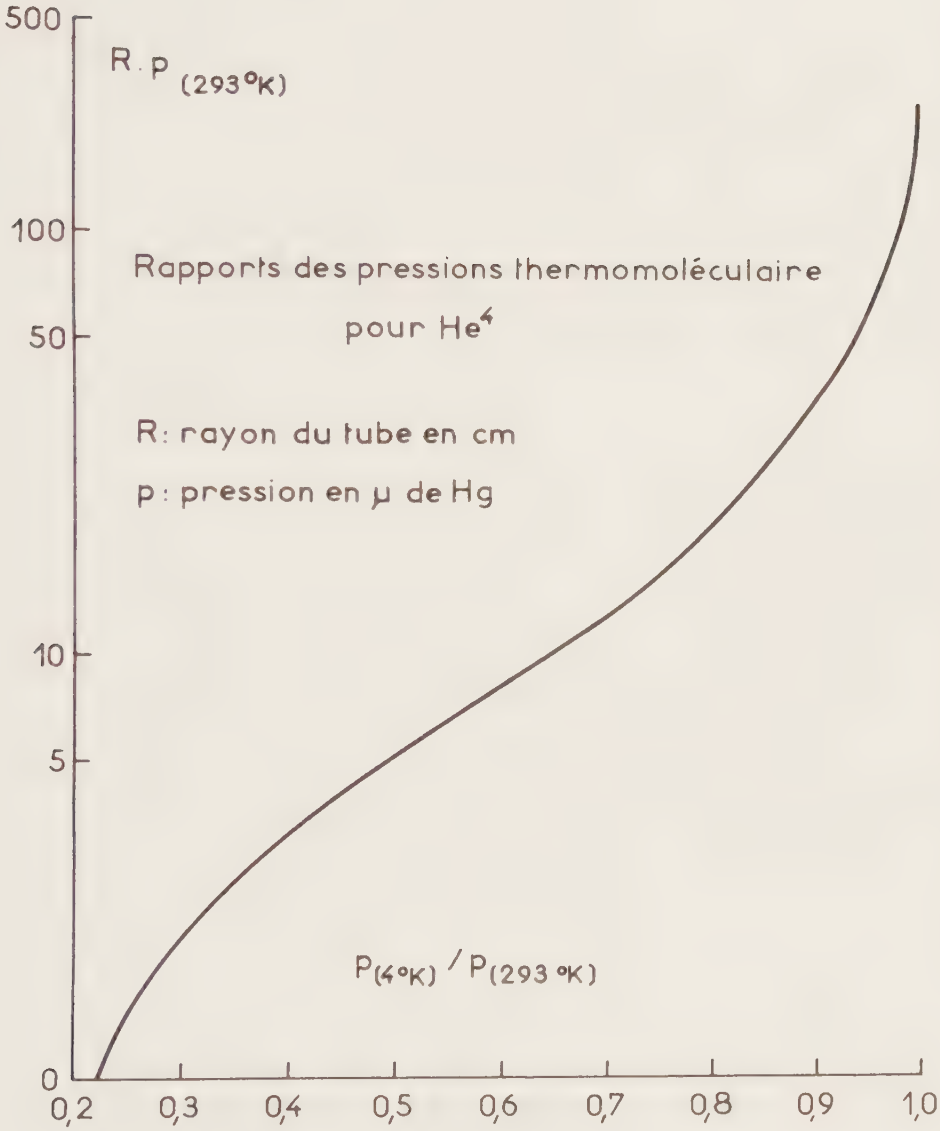

500
R . p (293°K)
100
Rapports des pressions thermomoléculaire
pour He4
50
R: rayon du tube en cm
p: pression en µ de Hg
10
5
P(4°K) / P(293 °K)
0
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0

Fig: 4

pression au-dessus du bain d'hélium. A cet effet on s'est également servi d'un manostat à membrane de néoprène,réalisé au laboratoire,qui donne d'excellents résultats. Les mesures de pression se font en utilisant un manomètre à mercure doublé d'un manomètre à phtalate de butyle pour les faibles pressions dont le niveau est lu sur un cathétomètre de précision permettant d'apprécier le 1/100 mm.

Cette phase de l'expérience est des plus importantes, car dans la calorimétrie à basse température, la précision est largement déterminée par celle avec laquelle on peut étalonner le thermomètre.

c) Mesure de résistance

Pour mesurer la résistance R, on utilise un montage potentiométrique donné par la fig. (5). Un accumulateur alimente en série une résistance étalon (10 kΩ), une boîte de résistance de grande précision et de grande impédance devant $R_{étalon}$, et la résistance de carbone R. Ainsi, des variations importantes de R n'entraînent pas de variations sensibles du courant I. Il suffit de mesurer sa valeur à intervalles réguliers en cours d'expérience au moyen d'un voltmètre digital aux bornes de la résistance étalon. La tension aux bornes de la résistance de carbone est mesurée sur un potentiomètre Wolff (i) donnant le centième de microvolt par lecture directe. La tension de déséquilibre est envoyée, soit directement sur un galvanomètre sensible (j), soit sur un amplificateur à courant continu (k) dont la sortie est reliée à un enregistreur potentiométrique (l) de déviation pleine échelle 10 mV.

En cours d'étalonnage, nous effectuons des "mesures de zéro". La position de zéro de l'enregistreur, ou du galvanomètre, est celle qu'il prend lorsqu'aucun courant ne traverse R et qu'aucune tension n'est affichée sur le potentiomètre. Les forces électromotrices thermoélectriques sont inférieures à 3 μV.
A température fixe, la mesure directe de U se fait en affichant la tension nécessaire pour ramener l'enregistreur à sa position de zéro.

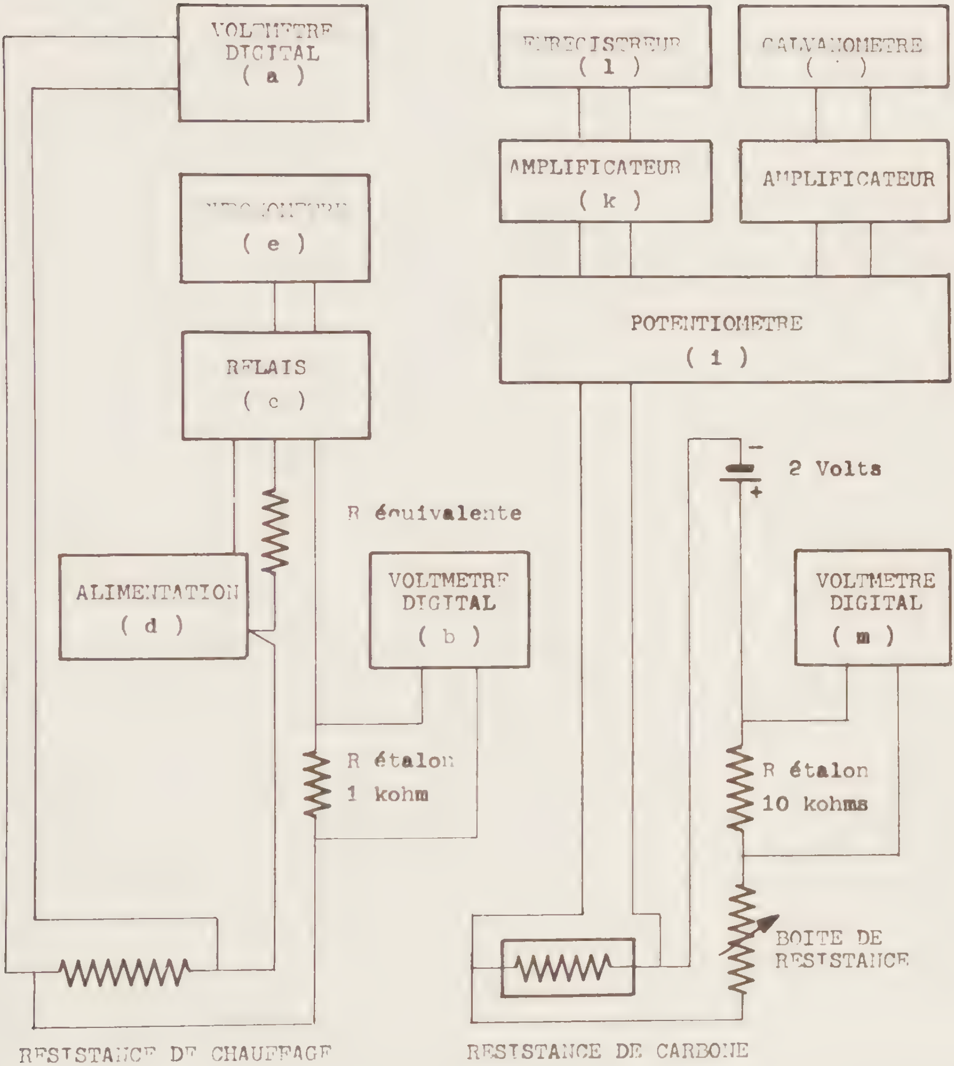


Fig: 5 Schéma du dispositif électrique branché sur un échantillon

Un système de commutation permet de connecter le circuit électrique sur l'une quelconque des trois résistances de carbone situées dans l'enceinte de mesure.

2. Mesure de l'accroissement de température ΔT

En utilisant le circuit précédemment décrit, on obtient les courbes d'échauffement qui correspondent à un point de mesure de chaleur spécifique par l'enregistrement continu des variations de R dans un petit intervalle de température. La figure (6) montre un enregistrement type effectué à 3°K. La tension U_o est affichée en permanence sur le potentiomètre. Pour déterminer le gain du système d'amplification, SE, on mesure la déflection de l'enregistreur pour un déséquilibre donné. Les symboles X_i et X_f représentent les distances des paliers avant et après chauffage à la position d'équilibre $U_{zéro}$. Ceci nous permet de déterminer par extrapolation la valeur de la résistance de carbone R_i avant l'échauffement et R_f après l'échauffement, d'où T_i et T_f en se reportant à l'étalonnage.

3. Mesure de la quantité de chaleur fournie : ΔW

Pour élever la température de l'échantillon de ΔT, on lui cède par effet Joule, une énergie : $\Delta W = U_{ch} I_{ch} t$. Le schéma du circuit de chauffage est donné fig. (5).

Nous établissons, à l'aide d'un relais (c), le passage du courant I_{ch} (0,1 mA à 0,3 mA) dans la résistance de chauffage de l'échantillon R_{ch} (2000 Ohm) et le démarrage d'un chronomètre électronique (e). Pour chaque période de chauffe, un voltmètre digital (a,b) indique la tension U_{ch} aux bornes de l'enroulement et aux bornes de la résistance étalon (1000Ω) $10^3 I_{ch}$. Il importe que R_{ch} et I_{ch} restent constants pendant la durée de l'échauffement. La résistance R_{ch} est en constantan et par conséquent son coefficient de température est faible. D'autre part, le courant I_{ch} est maintenu constant grâce à l'alimentation stabilisée (d) qui débite en permanence, soit dans R_{ch}, soit dans une résistance

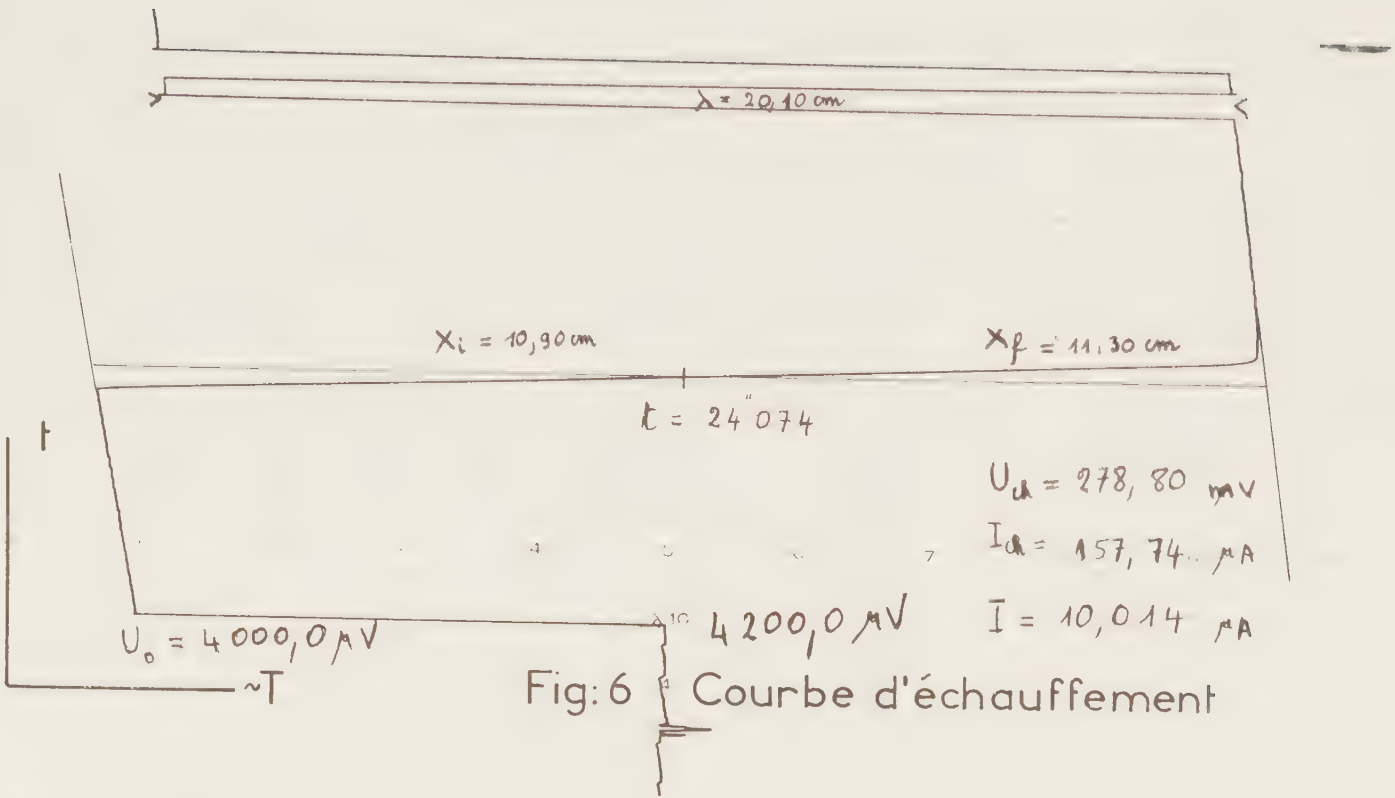


Fig: 6 Courbe d'échauffement

équivalente de 4,7 kΩ. Afin de tenir compte de la puissance dissipée dans les fils électriques de manganine situés dans le calorimètre, on utilise la méthode des trois fils (voir appendice).

Le temps t mesuré par le chronomètre électronique (e) qui affiche le 1/1000 de seconde est de l'ordre de 20 à 60 secondes.

C. CALORIMETRE

1. Description

Nos premières mesures de capacité calorifique ont été effectuées dans un calorimètre muni d'un écran adiabatique (R. KUENTZLER, Thèse 3e cycle 1967). Par la suite, un autre calorimètre (fig. 7) a été mis au point exclusivement destiné à des mesures de capacité calorifique à des températures inférieures à 10°K. L'écran, qui ne s'était pas révélé indispensable, a été supprimé dans cette deuxième installation.

Ce calorimètre est constitué d'une paroi cylindrique (A) de cuivre doré, fermée par deux flasques en acier inoxydable, comprimant un joint de téflon de 0,2 mm d'épaisseur, qui assure l'étanchéité du système lorsqu'il est plongé dans le liquide réfrigérant. Cette enceinte est reliée au milieu extérieur par trois tubes d'acier inoxydable. L'un (I) de diamètre égal à 12 mm est en communication avec un groupe de pompage comprenant une pompe à diffusion de 150 l/sec à 10^{-5} mmHg suivie d'une pompe primaire de 2 m^3/h, ainsi qu'avec une jauge à ionisation à cathode chaude. Des fils de raccords électriques en manganine au nombre de 24, passent dans ce tube et sont mis à la température du bain au moyen du relais thermique (J) qui est également un écran antirayonnement efficace. La sortie des fils se fait par l'intermédiaire d'un passage verre-métal étanche d'où partent des cables blindés vers l'équipement électronique. Le tube (K) sert de prise de pression au bulbe et est en liaison avec les manomètres. Enfin un troisième tube perforé est destiné à donner suffisamment de rigidité au système. Il est parcouru par une corde à piano qui sert

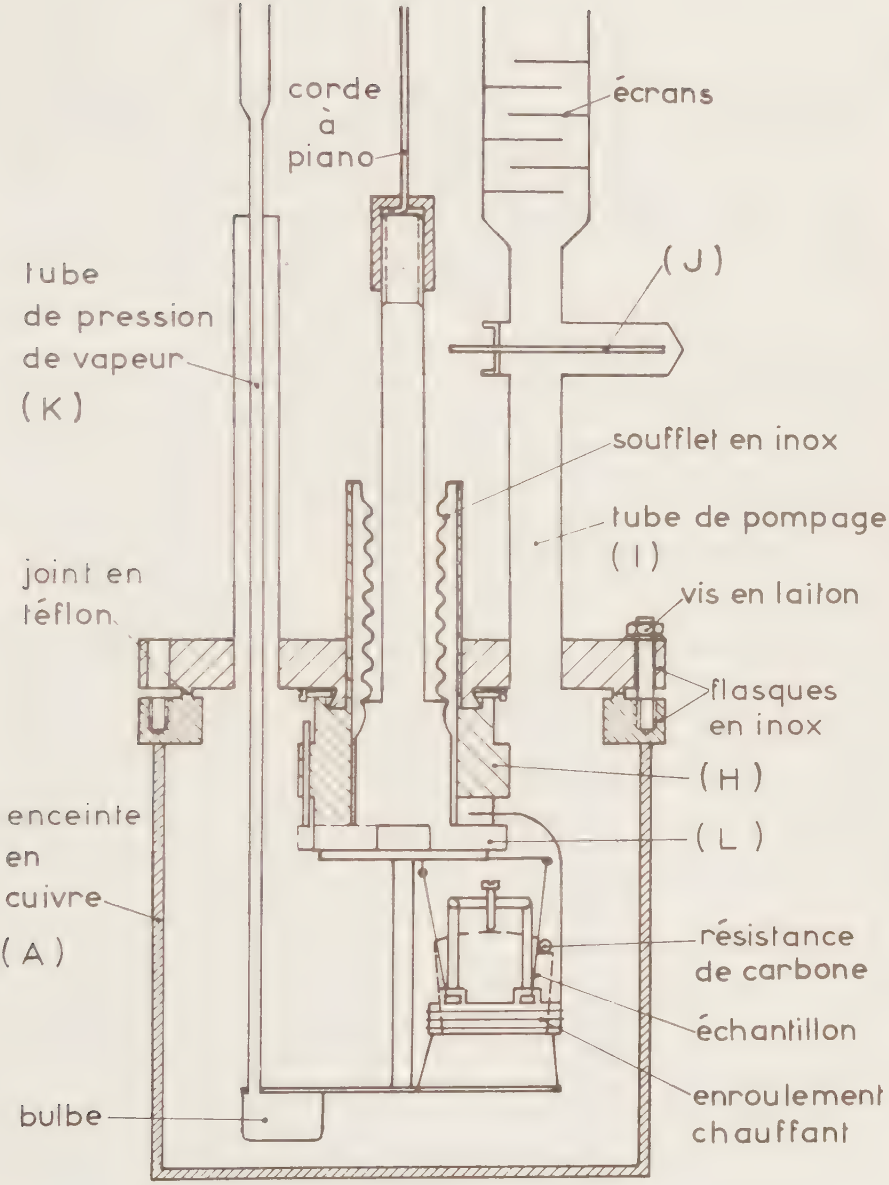


Fig: 7 Calorimètre

à actionner le contact thermique de refroidissement de l'extérieur du cryostat. Dans l'enceinte calorimétrique sont suspendus dans un plan trois porte-échantillons espacés les uns des autres de 120°. Un bulbe en cuivre OFHC sert à l'étalonnage. Il est muni d'un étranglement pour combattre le phénomène de superfluidité de l'hélium 4 au-dessous du point λ.

Le contact thermique est intégré à la partie supérieure de l'enceinte calorimétrique.

L'utilisation de l'hélium comme gaz d'échange permet d'atteindre rapidement l'équilibre thermique entre l'échantillon et le calorimètre. Ce procédé s'accompagne de plusieurs inconvénients dans la calorimétrie à basse température. En effet, il faut un temps considérable pour évacuer l'enceinte par pompage du gaz d'échange afin d'isoler l'échantillon. De plus, l'hélium adsorbé par l'échantillon risque de fausser la mesure de la capacité calorifique.

Pour éviter ces désavantages, on utilise un contact mécanique permettant d'établir et de rompre la connexion thermique entre les trois échantillons et le bain d'hélium. Les languettes de cuivre collées aux échantillons qui assurent l'évacuation des calories viennent se placer entre deux blocs de cuivre. L'un est la couronne (H) qui est soudée au flasque supérieur et demeure rigide. L'autre (L) est mobile et solidaire d'un soufflet métallique en contact direct avec l'hélium liquide. La corde à piano manoeuvrée de l'extérieur au moyen d'une vis à pas très fin permet la compression progressive du soufflet et le déplacement de (L). Le serrage de la vis, renforcé par un bras de levier, permet d'obtenir une force de contact importante, ceci pour tenir compte des propriétés particulières de conductivité par contact à basse température : la résistance thermique entre deux corps est indépendante de leur aire de contact, mais inversement proportionnelle à la force exercée (BERMAN 1956). A la température de l'hélium liquide, cette résistance varie comme $1/T^2$. Ce contact permet d'amener rapidement les trois échantillons de 77°K à

4,2°K. Ce procédé de refroidissement permet d'arrêter le groupe de pompage du calorimètre, l'hélium liquide en faisant une cryo-pompe, ce qui réduit notablement les vibrations.

2. Utilisation

Le cryostat métallique dans lequel plonge le calorimètre est prérefroidi à l'azote liquide durant 24 heures, puis l'on effectue un transfert de 5 litres d'hélium liquide qui amène les trois échantillons à la température de 4,2°K en une nuit. Au matin, on complète le niveau et, pour atteindre la température minimum, le cryostat est relié à une pompe primaire de 250 m^3/h de débit. La température limite atteinte est de 1,2°K et s'obtient après une heure de pompage. Le contact thermique est rompu en évitant tout choc brusque pour minimiser l'apport d'énergie par vibrations.

Les échantillons sont alors prêts à être mesurés.

D. ECHANTILLONS ET PORTE-ECHANTILLONS

1. Echantillons

Les échantillons sont fondus dans des creusets de forme conique, à fond plat de 20 mm de diamètre, et nous leur conservons cette forme pour la mesure. Les faces sont rectifiées pour améliorer le contact avec le support. Les échantillons pèsent en moyenne 30 g ($\simeq$ 0,5 mole).

2. Porte-échantillons

Les trois porte-échantillons (10 g de cuivre de bonne pureté) sont suspendus dans l'enceinte calorimétrique au moyen de fils de nylon de 14/100 mm. de diamètre.

Un porte-échantillon est représenté de profil sur la fig. (8). Il s'agit d'un cylindre de 25 mm de diamètre et de 6 mm de hauteur muni d'une languette de cuivre dont l'extrémité vient se placer entre les mâchoires du mécanisme de refroidissement. Un enroulement chauffant bifilaire de 2000Ω de constantan est

fixé sur la partie extérieure du cylindre au moyen d'une résine de bonne conductivité thermique. Une anse solidaire du cylindre est traversée par une vis que l'on manoeuvre de façon à appliquer l'échantillon contre le fond du cylindre, enduit d'un vernis bon conducteur thermique. La résistance de carbone Allen Bradley est collée au moyen d'un vernis ou d'une graisse de chaleur spécifique connue sur l'échantillon, dont elle enregistre la température. Au préalable elle a été débarassée de sa couche de céramique isolante et enduite d'une résine appropriée qui la protège des chocs tout en assurant une bonne conductivité thermique à basse température.

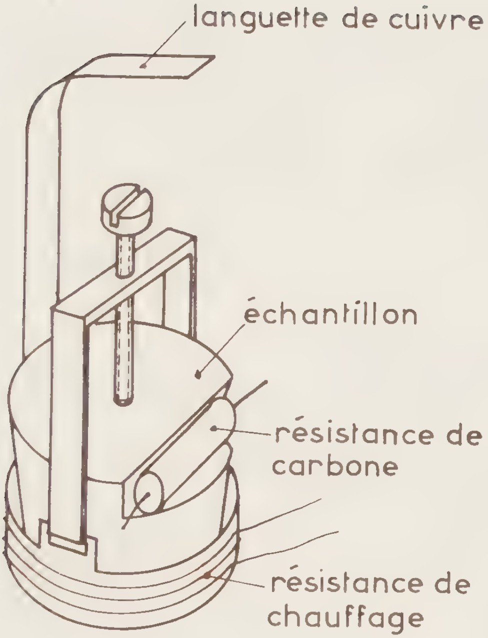


Fig: 8 Porte-échantillon

CHAPITRE III

METHODE EXPERIMENTALE (ANALYSE DES DONNEES)

A. ETALONNAGE DU THERMOMETRE

1. Les trois thermomètres sont étalonnés en mesurant les résistances en fonction de la pression de vapeur au-dessus de l'hélium liquide. La température de l'hélium est déduite de la mesure de pression en utilisant les formules empiriques de MONTGOMERY (1965) valables pour toute l'échelle d'hélium 4 (1958). Entre 0,1 et 3,8 cm, la formule est à 6 coefficients et entre 3,8 et 174,0 cm à 8 coefficients, le développement restant celui de l'équation de CLAUSIUS -CLAPEYRON :

$$1/T = \sum_{n=0}^{n=N-1} a_n \, (\log P)^n \qquad (16)$$

Les lectures de pression des manomètres à mercure et à phtalate de butyle sont soumises à corrections pour tenir compte des effets suivants :

- Les formules de MONTGOMERY sont définies pour des pressions exprimées en cm Hg à 0°C et gravité standard. La gravité locale diffère de la gravité standard, dans notre cas par + 0,02%.
- La densité du mercure varie avec la température d'environ 0,02% par degré à 20°C.
- La densité du butyle varie avec la température par 0,1% par degré à 20°C.
- La correction de ménisque est faible, les tubes manométriques calibrés ayant été choisis de grand diamètre.
- La correction de pression hydrostatique qui est elle-même une fonction de la température, en raison de la variation de la densité de l'hélium liquide, est négligeable dans notre méthode de mesure.

2. Pour interpoler entre les points d'étalonnage, l'équation empirique de MOODY et RHODES est utilisée :

$$\frac{1}{T} = \sum_{n=0}^{3} A_n \ (\text{Log } R)^n \qquad (17)$$

où A_0, A_1, A_2 et A_3 sont des constantes déterminées par la méthode des moindres carrés. Le programme d'ordinateur est basé sur la technique des moindres carrés par correction différentielle en développement linéaire de TAYLOR. Le programme mis au point à cet effet se déroule de la manière suivante :

- Détermination de coefficients approchés $\overset{\circ}{A}_0$, $\overset{\circ}{A}_1$, $\overset{\circ}{A}_2$, $\overset{\circ}{A}_3$ à partir des points (1), (N/2), (N-3), (N) de l'étalonnage.
- Ecriture formelle des résidus vrais

$$r_i = \sum_{n=0}^{3} A_n \ (\text{Log } R_i)^n - \frac{1}{T_i}$$

- Estimation des résidus calculés

$$\mathcal{R}_i = \sum_{n=0}^{3} \overset{\circ}{A}_n \ (\text{Log } R_i)^n - \frac{1}{T_i}$$

- Développement en série linéaire de TAYLOR au voisinage de $(\overset{\circ}{A}_0, \overset{\circ}{A}_1, \overset{\circ}{A}_2, \overset{\circ}{A}_3)$.

- Minimisation

$$\sum_{i=0}^{N} r_i^2 = \left(\sum_{i=0}^{N} \mathcal{R}_i + \frac{\partial 1/T_{if}}{\partial \overset{\circ}{A}_0} \delta \overset{\circ}{A}_0 + \ldots\right)^2$$

Lorsqu'après un certain nombre d'itérations, dont le maximum est fixé volontairement à dix, l'écart entre deux valeurs successives des paramètres A_n est inférieur à 10^{-4}, on imprime les résultats suivants (tableau I) :

- les résistances des divers points d'étalonnage : R
- les températures mesurées : T

- les températures calculées par la formule d'interpolation : TC
- les écarts : ΔT = T-TC
- le pourcentage d'erreur pour chaque point : DTPC
- la racine carrée de la moyenne des carrés des écarts individuels : E.Q.M.

Pour illustrer l'accord entre les températures observées et les températures calculées à partir de la résistance R et de la formule 17, on a porté $\Delta T = T-TC$ en fonction de T (fig. 9). Dans une mesure habituelle, E.Q.M.$<2.10^{-3}$°K lorsque tous les points d'étalonnage sont pris en considération.

B. CALCUL DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

Un programme FORTRAN convertit les données lues sur les appareils en valeurs de chaleur spécifique. Avant l'exploitation numérique, il faut déterminer géométriquement les longueurs X_i et X_f (fig. 6). C'est en extrapolant la partie de l'enregistrement en température avant et après chauffage jusqu'au milieu du temps de chauffage que s'obtient

$$R_i = \frac{U_i}{I} = (U_o + SE.X_i)\,\frac{1}{I}$$

$$R_f = \frac{U_f}{I} = (U_o - SE.X_f)\,\frac{1}{I}$$

d'où l'on tire, d'après l'étalonnage :

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$T_m = \frac{T_i + T_f}{2}$$

Le calcul de ΔW s'effectue au moyen des données t, U_{ch} et I_{ch}.

On indique également les coefficients du polynôme représentant la capacité calorifique des accessoires. Les accessoires désignent tout ce qui contribue à la mesure de la chaleur

spécifique, excepté l'échantillon (porte-échantillon, résistance de carbone, vernis etc...). On mesure séparément la capacité calorifique des accessoires qui représente moins de 1/10 de la capacité calorifique des substances mesurées.

Cette phase du calcul permet d'obtenir le tableau de correspondance des quantités T_m, T_m^2, $C(T_m)$ et $C(T_m)/T_m$ pour chaque point de mesure.

C. DETERMINATION DES POLYNOMES TRADUISANT LES DONNEES DE CHALEUR SPECIFIQUE

On traite les résultats expérimentaux de chaleur spécifique en fonction de la température par la méthode des moindres carrés utilisée pour l'étalonnage du thermomètre. Les divers polynômes $C = C(T)$ ayant une signification physique, sont analysés successivement de manière à pouvoir comparer l'accord entre théorie et expérience dans les différents cas et déterminer les diverses contributions intervenant dans la chaleur spécifique globale.

Un polynôme est considéré comme satisfaisant si une courbe, de déviations fractionnelles point par point, représente une bande de déviations centrées environ sur zéro.

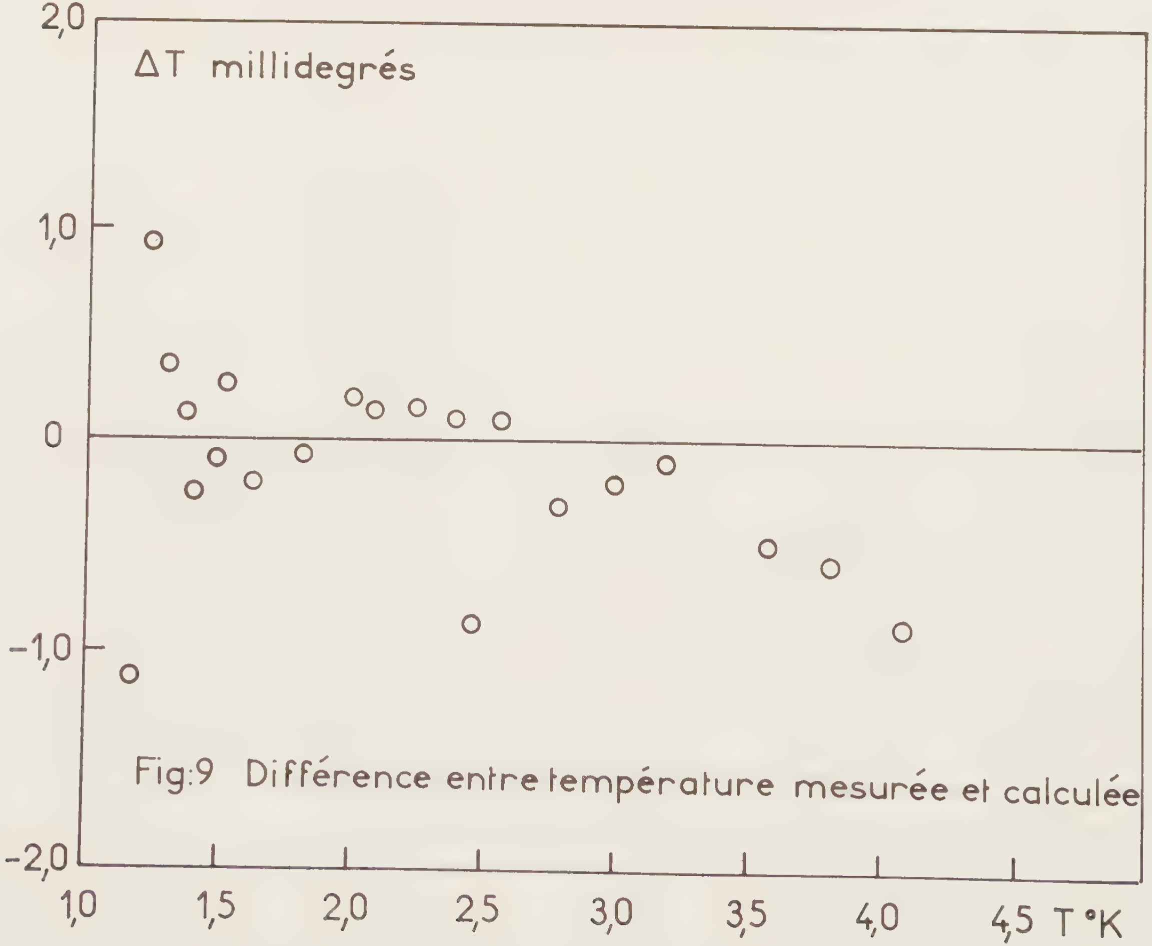


Fig:9 Différence entre température mesurée et calculée

TABLEAU I

N°	R	T	TC	ΔT	DTPC	N°
1	0.4519774D 03	0.4088525D 01	0.4088621D 01	-0.9589912D-04	-0.2345567D-04	1
2	0.5076142D 03	0.3810924D 01	0.3810947D 01	-0.2345394D-04	-0.6154398D-05	2
3	0.5623506D 03	0.3591931D 01	0.3591811D 01	0.1202720D-03	0.3348393D-04	3
4	0.6972893D 03	0.3196176D 01	0.3195937D 01	0.2391153D-03	0.7481293D-04	4
5	0.7862408D 03	0.3006250D 01	0.3006204D 01	0.4569231D-04	0.1519911D-04	5
6	0.9229349D 03	0.2781073D 01	0.2781248D 01	-0.1750151D-03	-0.6293078D-04	6
7	0.1098599D 04	0.2567754D 01	0.2567542D 01	0.2119046D-03	0.8252527D-04	7
8	0.1219326D 04	0.2451843D 01	0.2452680D 01	-0.8379303D-03	-0.3417553D-03	8
9	0.1284109D 04	0.2399007D 01	0.2398866D 01	0.1408364D-03	0.5870611D-04	9
10	0.1500375D 04	0.2248781D 01	0.2248611D 01	0.1700876D-03	0.7563544D-04	10
11	0.1826901D 04	0.2080401D 01	0.2080297D 01	0.1041760D-03	0.5007495D-04	11
12	0.2014606D 04	0.2004662D 01	0.2004521D 01	0.1407196D-03	0.7019619D-04	12
13	0.2644628D 04	0.1816744D 01	0.1816735D 01	0.8749060D-05	0.4815792D-05	13
14	0.3708855D 04	0.1621805D 01	0.1622068D 01	-0.2627885D-03	-0.1620346D-03	14
15	0.4579279D 04	0.1518344D 01	0.1518104D 01	0.2395936D-03	0.1577993D-03	15
16	0.5079365D 04	0.1470976D 01	0.1471127D 01	-0.1507459D-03	-0.1024802D-03	16
17	0.5925926D 04	0.1405466D 01	0.1405751D 01	-0.2845655D-03	-0.2024705D-03	17
18	0.6606111D 04	0.1362750D 01	0.1362630D 01	0.1198496D-03	0.8794689D-04	18
19	0.7722008D 04	0.1304939D 01	0.1304583D 01	0.3566352D-03	0.2732964D-03	19
20	0.9523810D 04	0.1234113D 01	0.1233089D 01	0.1024077D-02	0.8298081D-03	20
21	0.1095890D 05	0.1187879D 01	0.1188973D 01	-0.1094415D-02	-0.9213188D-03	21

ECART QUADRATIQUE MOYEN = 0.41166D-03

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. CHALEUR SPECIFIQUE DU CUIVRE ET CHOIX DES UNITES

1. Chaleur spécifique du cuivre

L'installation de mesure précédemment décrite a été contrôlée en mesurant la capacité calorifique d'un échantillon de cuivre de grande pureté mis à notre disposition par D.W. OSBORNE et H.E. FLOTOW du Laboratoire National d'Argonne. Il s'agit d'un échantillon qui a été proposé comme substance standard lors de la conférence sur la Calorimétrie de 1965. Nous comparons ci-dessous nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs et qui ont servi à établir l'équation de référence du cuivre.

Tableau II

γ	θ	Auteurs
0,694	344,3	Eq. de référence
0,686	348	Rayne
0,694±0,001	344,0	Osborne et al.
0,696±0,003	343,5	Dixon et al.
0,696±0,001	344,0	Ahlers
0,698±0,002	342,2	Isaacs et Massalski
0,698	343,0	Kneip
0,701±0,004	342,5	Présent travail

Unités : γ en mJ/(°K)^2 atome-gramme ; θ en °K.

Si l'on tient compte de la dispersion de nos points de mesure qui est de 0,5%, on constate que notre valeur de γ est dans la limite des erreurs, en bon accord avec les valeurs de la littérature.

2. <u>Choix des unités pour exprimer les résultats de chaleur spécifique des borures</u>

Il est important de noter que la chaleur spécifique des borures est définie ici comme la capacité calorifique d'un échantillon divisée par le nombre d'atome-gramme de métal de transition qu'il contient. Dans le cas des semi-borures T_2B, on ramène la chaleur spécifique à un atome-gramme T et un demi atome-gramme B, c'est-à-dire à N atomes de métal de transition T et N/2 atomes de métalloïde B où N est le nombre d'Avogadro. Ce système d'unité a été utilisé pour des composés comme NbB_2 (UKEI et KANDA 1966).

Notre choix d'unité contraste avec celui utilisé habituellement pour les alliages de substitution qui est la capacité calorifique par atome-gramme d'échantillon, ou autrement dit, la capacité calorifique du nombre d'Avogadro d'"atomes de métal".

La mesure de la chaleur spécifique électronique donne des renseignements se rapportant au niveau de Fermi. Or, si l'on compare les différents niveaux atomiques du bore d'une part, et d'un métal de transition d'autre part, les niveaux 2s et 2p du bore sont plus profonds que les niveaux 3d du métal de transition. En conséquence, il nous a paru déraisonnable, dans le cas des composés interstitiels T_2B et TB où les atomes de bore forment selon toute vraisemblance des sous-réseaux à liaisons covalentes, de traiter les deux constituants comme similaires. Dans la suite, <u>γ sera donc exprimé en millijoules/(°K)^2 atome-gramme de métal de transition</u>. Ce type d'unité se révèle finalement bien adapté pour permettre la comparaison des résultats des séries T_2B et TB et des alliages de métaux de transition sans bore.

B. <u>STRUCTURES CRISTALLINES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS</u>

1. <u>Structures cristallines</u>

Les borures de métaux de transition se classent dans la catégorie des composés de type interstitiel, les atomes de bore s'intercalant dans les espaces libres entre les atomes de

métal. Le faible diamètre (r = 0,85 Å) du bore permet ce processus d'insertion. La structure cristallographique diffère pour les composés définis T_2B et TB.

a) Structure cristallographique des semi-borures T_2B

Les semi-borures des métaux de transition : Cr, Mn, Fe, Co et Ni sont isomorphes et de structure quadratique type Al_2Cu (KIESSING 1950, BERTAUX et al. 1955) ; la maille élémentaire contient 4 molécules T_2B. Ces borures classés par KIESSLING (1950) dans la catégorie des "borures à atomes de bore isolés" sont constitués par des couches de tétraèdres d'atomes de métal T entre lesquelles se situent les atomes de bore B (fig. 10 a-b).

Un atome a onze voisins T et quatre voisins B. Un atome B est entouré de 8 atomes T et de 2 atomes B. D'après KIESSLING (1950) il n'existe pas, dans ces borures, de liaisons B-B bien que les atomes de bore soient disposés en files à travers le réseau métallique. Le tableau III donne quelques valeurs réticulaires caractéristiques de ces borures.

Tableau III

Dimensions en Å	a	c	c/a	Plus courte distance T-T	Plus courte distance T-B	Plus courte distance B-B
Cr_2B	5,180	4,310	0,83	2,44	2,21	2,15
Mn_2B	5,148	4,208	0,82	2,37	2,20	2,10
Fe_2B	5,109	4,249	0,83	2,41	2,18	2,12
Co_2B	5,016	4,220	0,84	2,37	2,15	2,11
Ni_2B	4,990	4,245	0,85	2,36	2,14	2,12

Les borures Cr_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B et Ni_2B étant isomorphes, ils sont susceptibles de former entre eux des séries de solutions solides continues. HÄGG et KIESSLING (1952, 1953) ont vérifié ce fait pour les alliages $(Mn, Fe)_2B$, $(Fe, Co)_2B$, $(Co, Mn)_2B$ et $(Mn, Ni)_2B$.

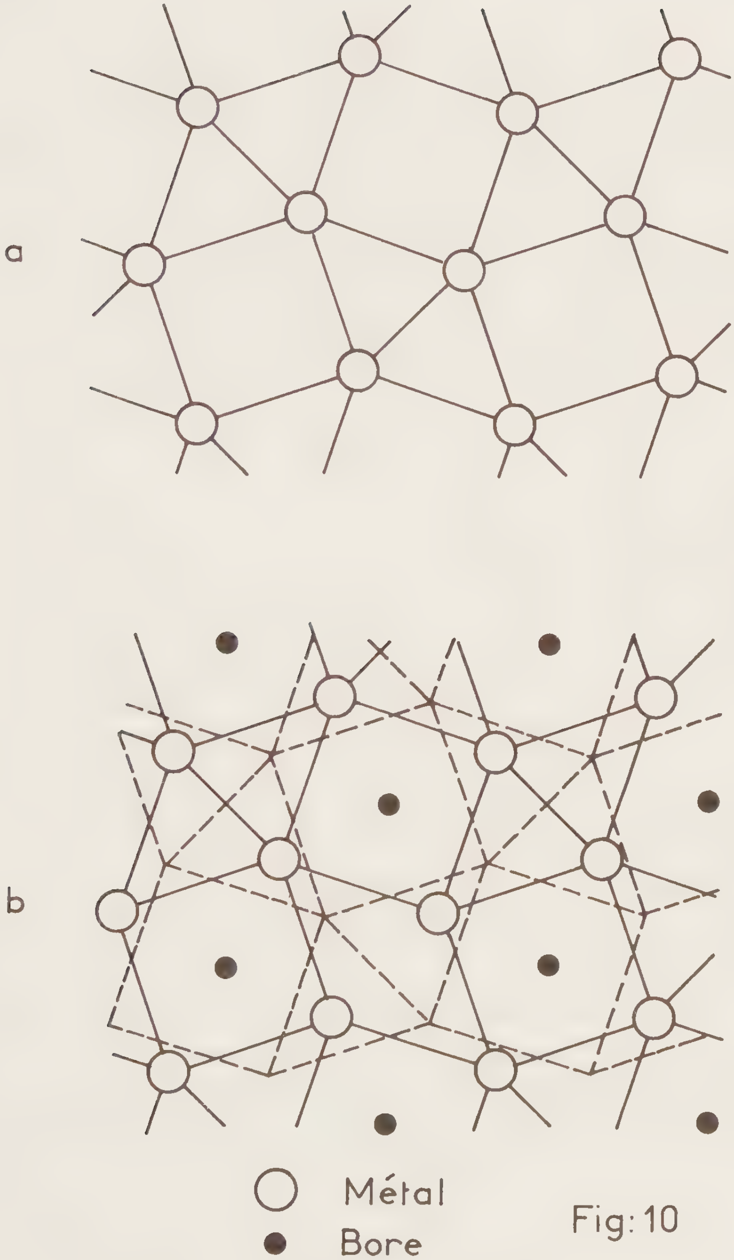


Fig: 10

b) Structure cristallographique des monoborures TB

Les monoborures TB sont de structure orthorhombique (KIESSLING 1950, ARONSSON et al. 1960), mais de deux types différents : type FeB pour T = Mn, Fe, Co ou type CrB pour T = V, Cr, Ni. La cellule unité orthorhombique contient 4 molécules TB. KIESSING (1950) classe ces composés dans les "borures avec chaînes de bore en zig-zag". (fig. 11 a-b) Un atome T est entouré de 10 atomes T et de 7 atomes B ; chaque atome B est en contact avec deux autres atomes B. Le tableau IV résume quelques données de ces structures.

Tableau IV

Dimensions en Å		a	b	c	Plus courte distance T-T	Plus courte distance T-B	Plus courte distance B-B
Type FeB	MnB	5,560	2,977	4,145	2,65	2,19	1,80
	FeB	5,506	2,952	4,081	2,63	2,15	1,80
	CoB	5,253	3,043	3,956	2,60	2,12	1,86
Type CrB	VB	3,058	8,026	2,971	2,65		
	GB	2,969	7,858	2,932	2,65	2,19	1,74
	NiB	2,928	7,391	2,964	2,65		

L'existence de deux types de structure orthorhombique limite la solubilité des composés binaires entre eux. Les alliages (Ta, Tb)B où T_a et T_b = Mn, Fe ou Co, existent pour tous les rapports T_a à T_b (HÄGG et KIESSLING 1953) ; la phase (Mn,Cr)B a été peu étudiée pour les fortes concentrations en Cr.

Indiquons dans le tableau V les environnements des atomes de métal et de bore dans les semi-borures et les monoborures. Les distances interatomiques indiquées dans ce tableau sont des valeurs moyennes pour chaque type de structure.

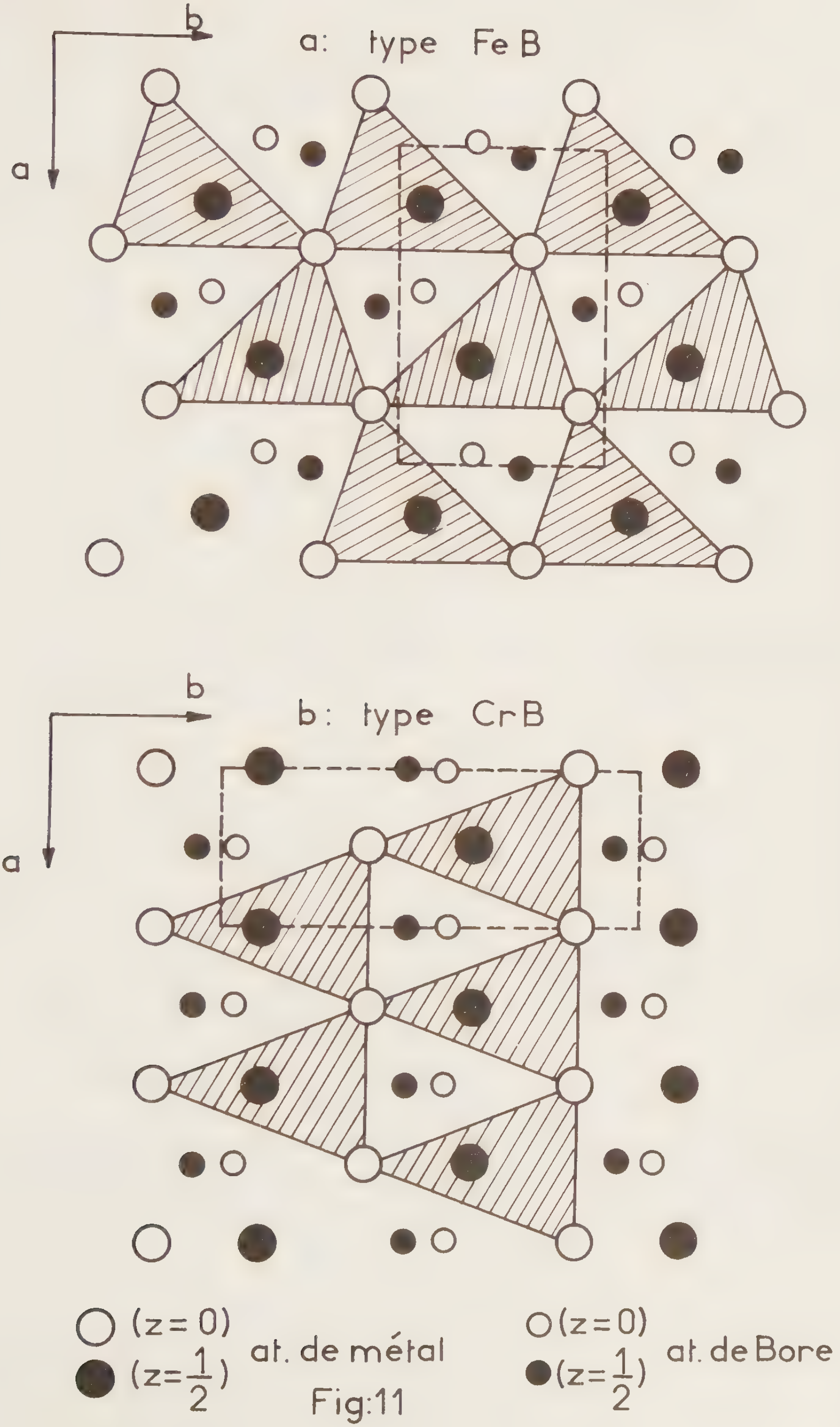


Fig:11

Tableau V

	Environnement d'un atome de métal		Environnement d'un atome de bore	
Semi-borures	11 T	3 à 2,40 8 à 2,65	8 T	à 2,20
	4 B	à 2,20	2 B	à 2,10
Monoborures	10 T	6 à 2,65 4 à 2,95	7 T	6 à 2,15 1 à 2,30
	7 B	6 à 2,15 1 à 2,30	2 B	à 1,80

Les plus courtes distances interatomiques sont comparées dans le tableau VI.

Tableau VI

	T-T	T-B	B-B
T_2B	2,36 à 2,44	2,14 à 2,21	2,10 à 2,15
TB	2,60 à 2,67	2,12 à 2,19	1,74 à 1,86

On remarque que les distances T-T augmentent avec la teneur en bore, tandis que les distances B-B diminuent et que les distances T-B varient très peu.

2. Préparation des échantillons

Parmi les divers procédés de préparation des borures métalliques, nous avons choisi celui déjà expérimenté par CADEVILLE et MEYER au Laboratoire Pierre Weiss : dissolution du bore dans le métal fondu. La pureté des métaux utilisés est indiquée

TABLEAU XVII

Substance	B	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Désignation	KOCH-LIGHT	SCHUCHARDT	BALZERS	SCHUCHARDT	KOCH-LIGHT	HOBOKEN	MOND
Pureté (%)	99,8	99,9	99,95	99,9	99,95	99,9	99,9
Principales impuretés (%)	Fe <0,05 Si <0,02 C=0,01 O=0,05			Fe=0,005	Mn=0,004	Ni=0,012 Fe=0,053	Fe=0,018 C =0,040

dans le tableau VII. Les alliages sont fondus dans un four à induction d'une puissance nominale de 10 KW à partir de constituants massifs. Afin d'éviter une oxydation, les fusions ont été faites sous atmosphère d'argon très pur (A $\geq$ 99,995%, O_2 < 5 p.p.m et H_2O < p.p.m.). Les creusets utilisés sont en alumine frittée à 99,5% de pureté et de forme légèrement conique pour les besoins de la mesure de chaleur spécifique. Afin de diminuer les pertes en bore la fusion se déroule en deux temps successifs : nous laissons rougir le métal (au-dessous de 1200°C, de manière à éviter les projections) pour permettre d'échauffer le bore par conductibilité thermique, puis nous faisons fondre le métal dans un temps assez court, le bore déjà chaud se dissolvant rapidement. Les pertes de substance pendant la fusion, par évaporation ou projection, sont évaluées par pesée des constituants avant et après fusion, elles sont en général au maximum de 0,3%. On procède à l'homogénéisation de l'alliage par son maintien à l'état liquide dans le four à induction ; la fusion par induction assure en effet, une agitation intense du métal liquide. A l'état solide cette homogénéisation est améliorée par un recuit d'environ 24 heures sous vide à une température de l'ordre de 850°C. Le contrôle de l'homogénéité se fait soit par analyse thermomagnétique, soit par diffraction de rayons X.

C. CHALEUR SPECIFIQUE DE SEMI-BORURES DES ELEMENTS DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION

Nous décrirons dans ce paragraphe les propriétés thermodynamiques des composés binaires Cr_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B et de quelques alliages ternaires intermédiaires.

1. Cr_2B

Les points expérimentaux de chaleur spécifique sont représentés, comme c'est l'usage pour les métaux, par la variation en général linéaire de C/T en fonction de T^2 (fig. 12). On obtient ainsi le coefficient électronique γ = 5,75 mJ/(°K)^2 at.g de métal (γ = 1,40 mJ/(°K)^2 mole pour le chrome) et θ = 515°K.

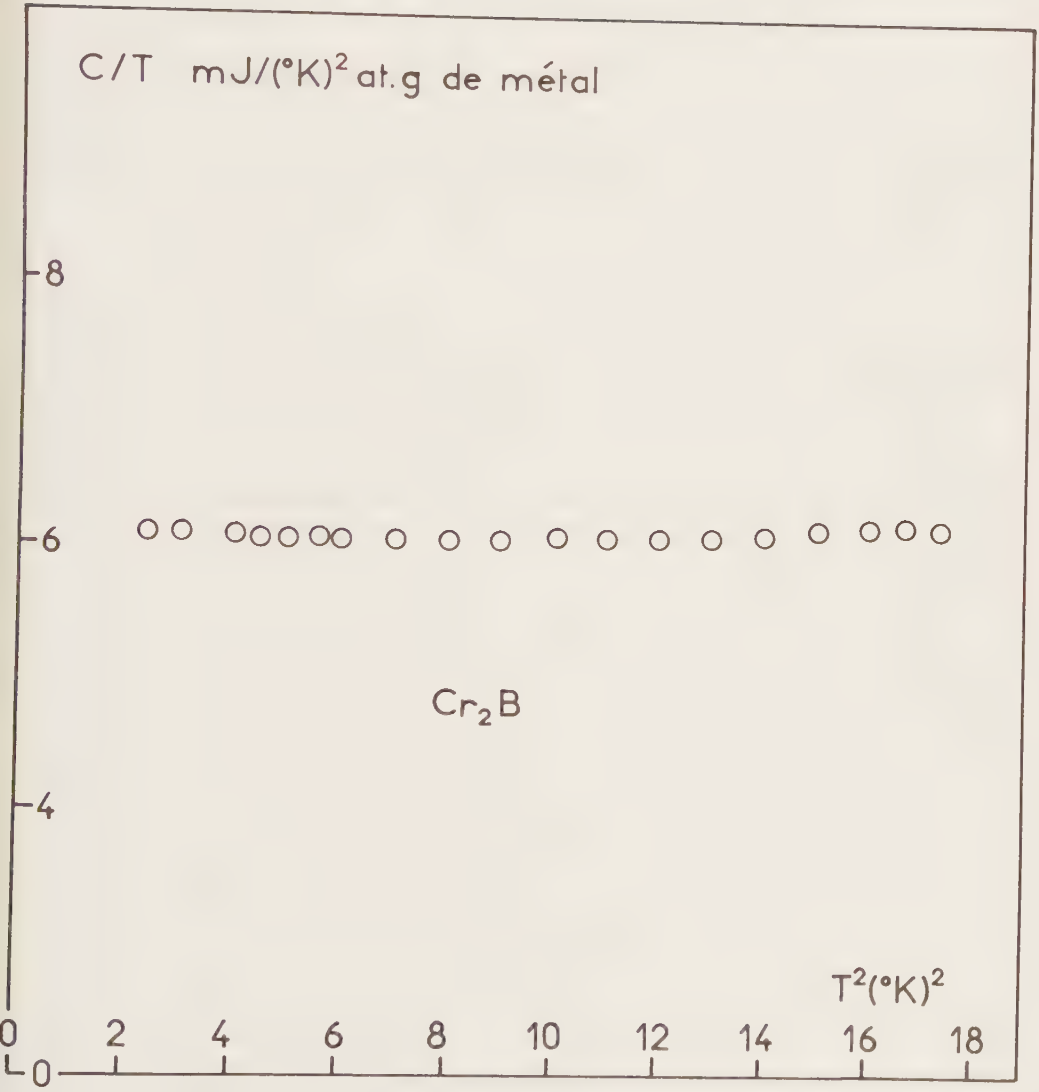


Fig:12

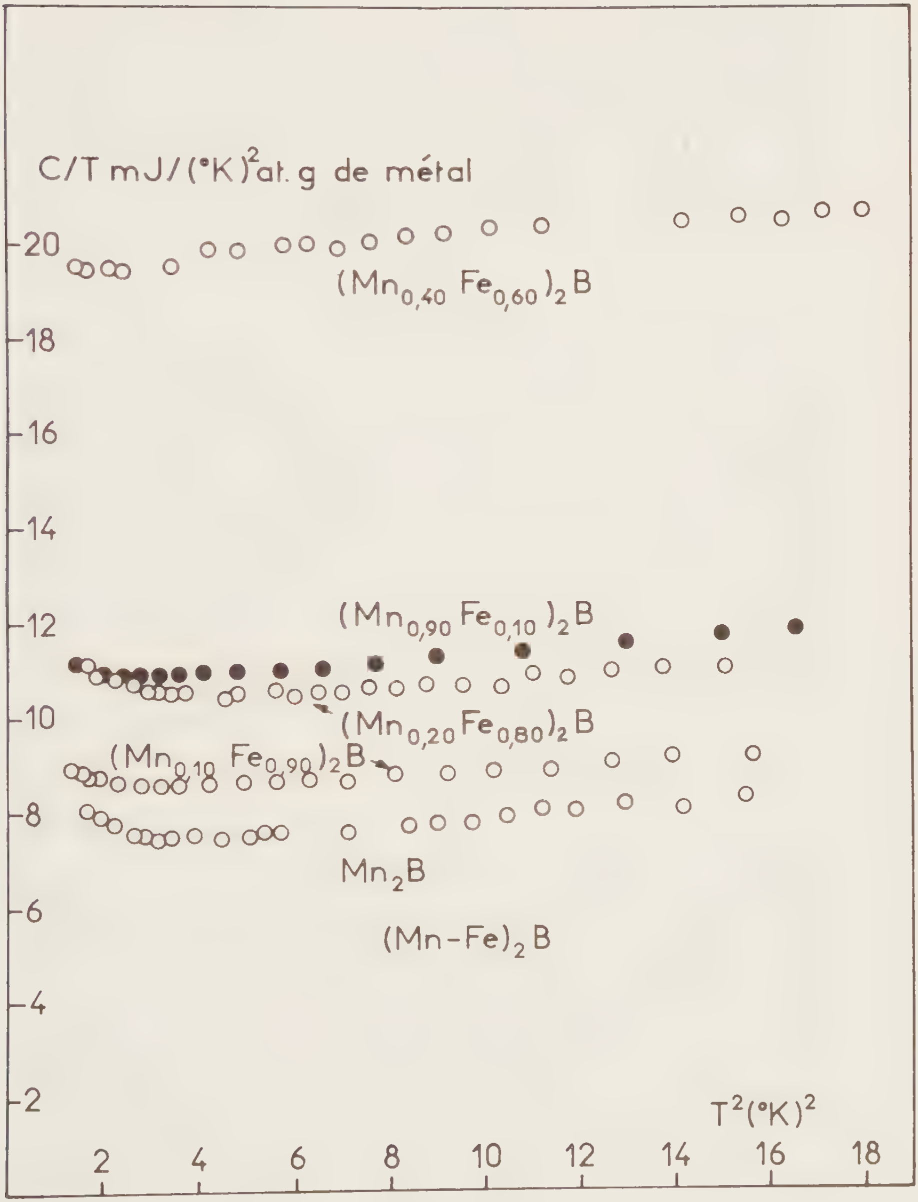
Tableau VIII

Echantillon	γ mJ/°K^2 at.g de métal	β mJ/°K^4 at.g de métal	θ °K	e.q.m. mJ/°K at.g de métal
Cr_2B	5,75	0,021	515	0,147

2. $(Mn-Fe)_2B$

La chaleur spécifique du composé paramagnétique Mn_2B comprend en plus des termes en T et en T^3 une contribution proportionnelle à $1/T^2$ caractéristique de l'influence du champ hyperfin. Sur le graphique (13), ceci se traduit aux basses températures par une courbure concave vers le haut. Tout autre terme additif ayant une signification physique fournit un écart quadratique moyen sur la chaleur spécifique moins satisfaisant. On peut penser que les électrons du bore augmentent le champ effectif sur le noyau de manganèse dont le moment nucléaire est de 3,4610 magnétons nucléaires et le spin nucléaire de 5/2. Le bore possède lui-même un moment nucléaire de 2,69 magnétons nucléaires et un spin nucléaire de 3/2. Le coefficient électronique a pour valeur γ = 6,88 mJ/°K^2 at.g de métal et la température de Debye est θ = 320°K, tandis que le coefficient de $1/T^2$ est α = 2,43 mJ(°K)/at.g de métal.

Les alliages ternaires $(Mn_{1-x}-Fe_x)_2B$ ont été étudiés pour les concentrations 0,10 ; 0,60 ; 0,80 et 0,90 en fer. Les trois derniers sont ferromagnétiques avec pour température de Curie 435°K respectivement 729°K et 881°K. Les alliages de concentration $0,10 < x < 0,60$ sont biphasés. On remarque sur la fig. 13 que les quatre composés ont un comportement thermodynamique du type métal de transition avec une faible contribution nucléaire à basse température, sauf pour x = 0,60 dont la courbe reste linéaire dans toute l'étendue de température étudiée. Ce dernier se caractérise par un terme de chaleur spécifique élec-



C/T mJ/(°K)² at. g de métal
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
(Mn0,40 Fe0,60)2 B
(Mn0,90 Fe0,10)2 B
(Mn0,20 Fe0,80)2 B
(Mn0,10 Fe0,90)2 B
Mn2B
(Mn-Fe)2 B
T²(°K)²
2
4
6
8
10
12
14
16
18

Fig: 13

tronique très élevé γ = 19,58 mJ/°K^2 at.g de métal. Les températures de Debye sont de l'ordre de grandeur de celles des al liages de métaux de transition. Citons à titre d'exemple celle de $(Mn_{0,40}Fe_{0,60})_2B$ qui est de 362°K. L'ensemble des valeurs expérimentales est reporté dans le tableau IX ainsi que les écarts quadratiques moyens (e.q.m.) résultant de l'analyse par la méthode des moindres carrés.

Tableau IX

Echantillon	γ mJ/°K^2 at.g de métal	β mJ/°K^4 at.g de métal	θ °K	α mJ(°K)/ at.g de métal	e.q.m. mJ/°K at.g de métal
Mn_2B	6,88	0,089	320	2,43	0,250
$(Mn_{0,90}Fe_{0,10})_2B$	10,5	0,083	327	1,00	0,063
$(Mn_{0,40}Fe_{0,60})_2B$	19,6	0,061	362	-	0,618
$(Mn_{0,20}Fe_{0,80})_2B$	9,94	0,075	340	2,43	0,234
$(Mn_{0,10}Fe_{0,90})_2B$	8,21	0,061	362	1,09	0,109

3. $(Fe\text{-}Co)_2B$

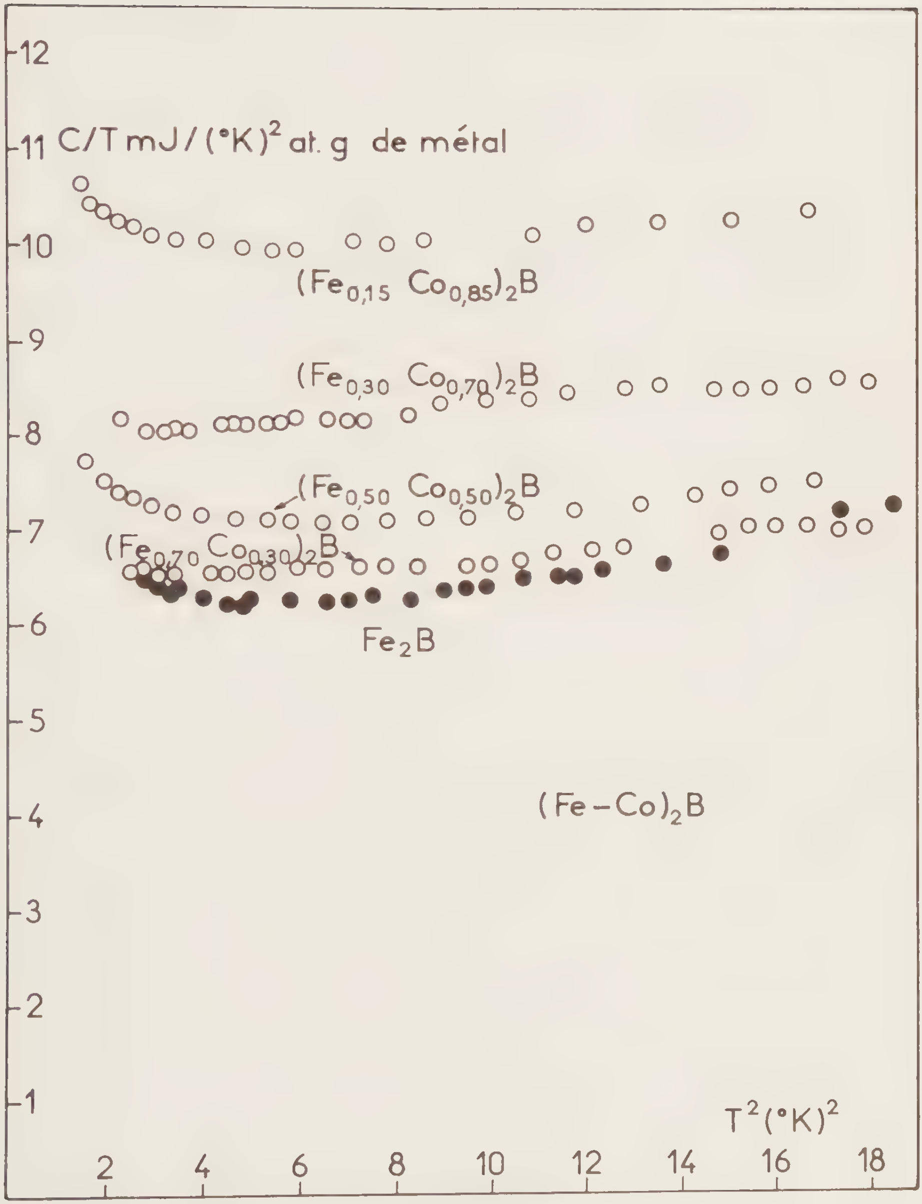
L'analyse thermomagnétique de Fe_2B met en évidence le point de Curie à 1013°K et les mesures d'aimantation effectuées à 20°K et 4,2°K aboutissent à un moment de 1,91μ_B par atome de métal. Aux températures supérieures à celle du point de Curie et jusqu'à 1330°K, limite des mesures, Fe_2B possède un paramagnétisme normal de type Curie-Weiss. La mesure de la chaleur spécifique de Fe_2B effectuée sur un échantillon de 50 g présente une faible courbure aux basses températures (dans le graphique C/T en fonction de T^2). Il semble que cela soit dû à une impré-

cision dans notre étalonnage qui n'était pas encore satisfaisant lors de cette première mesure effectuée au laboratoire. L'introduction d'un terme constant du type SCHRÖDER (1961) auquel nous avions songé ne semble pas justifiée, surtout si l'on considère la forte température de Curie. L'analyse numérique fournit les valeurs γ = 5,32 mJ/°K^2 at.g de métal (γ = 4,74 mJ/°K^2 mole pour le fer) et θ = 300°K. La valeur de γ est donc du même ordre de grandeur que celle du fer et témoigne ainsi de l'existence de bandes à forte densité d'états.

Les alliages ternaires $(Fe_{1-x}-Co_x)_2B$ avec x = 0,30 ; x = 0,50 ; x = 0,70 ; et x = 0,85 sont tous ferromagnétiques et les températures de Curie diminuent d'une manière continue lorsque la concentration en cobalt augmente : 932°K ; 860°K ; 741°K ; 598°K. Au-dessus des points de Curie, ils possèdent tous un paramagnétisme de type Curie-Weiss. Nous nous trouvons donc dans un domaine de concentration où les coefficients γ donnent les vraies valeurs de la densité d'états au niveau de Fermi. La figure 14 ne met en évidence qu'une très faible courbure à basse température qui traduit une contribution nucléaire proportionnelle à $1/T^2$. Ceci s'explique physiquement lorsque l'on remarque que pour le cobalt la valeur du moment nucléaire est de 4,583 magnétons nucléaires et celle du spin nucléaire de 7/2. Toutes les valeurs de γ sont voisines avec toutefois un maximum de 9,66 mJ/°K^2 at.g de métal pour $(Fe_{0,15}Co_{0,85})_2B$.

Tableau X

Echantillon	γ mJ/°K^2 at.g de métal	β mJ/°K^4 at.g de métal	θ °K	α mJ °K/ at.g de métal	e.q.m. mJ/°K at.g de métal
Fe_2B	5,32	0,108	300	-	0,405
$(Fe_{0,70}Co_{0,30})_2B$	6,20	0,048	394	1,17	0,159
$(Fe_{0,50}Co_{0,50})_2B$	6,67	0,046	386	2,19	0,104
$(Fe_{0,30}Co_{0,70})_2B$	7,98	0,036	432	0,15	0,187
$(Fe_{0,15}Co_{0,85})_2B$	9,66	0,041	414	1,76	0,057



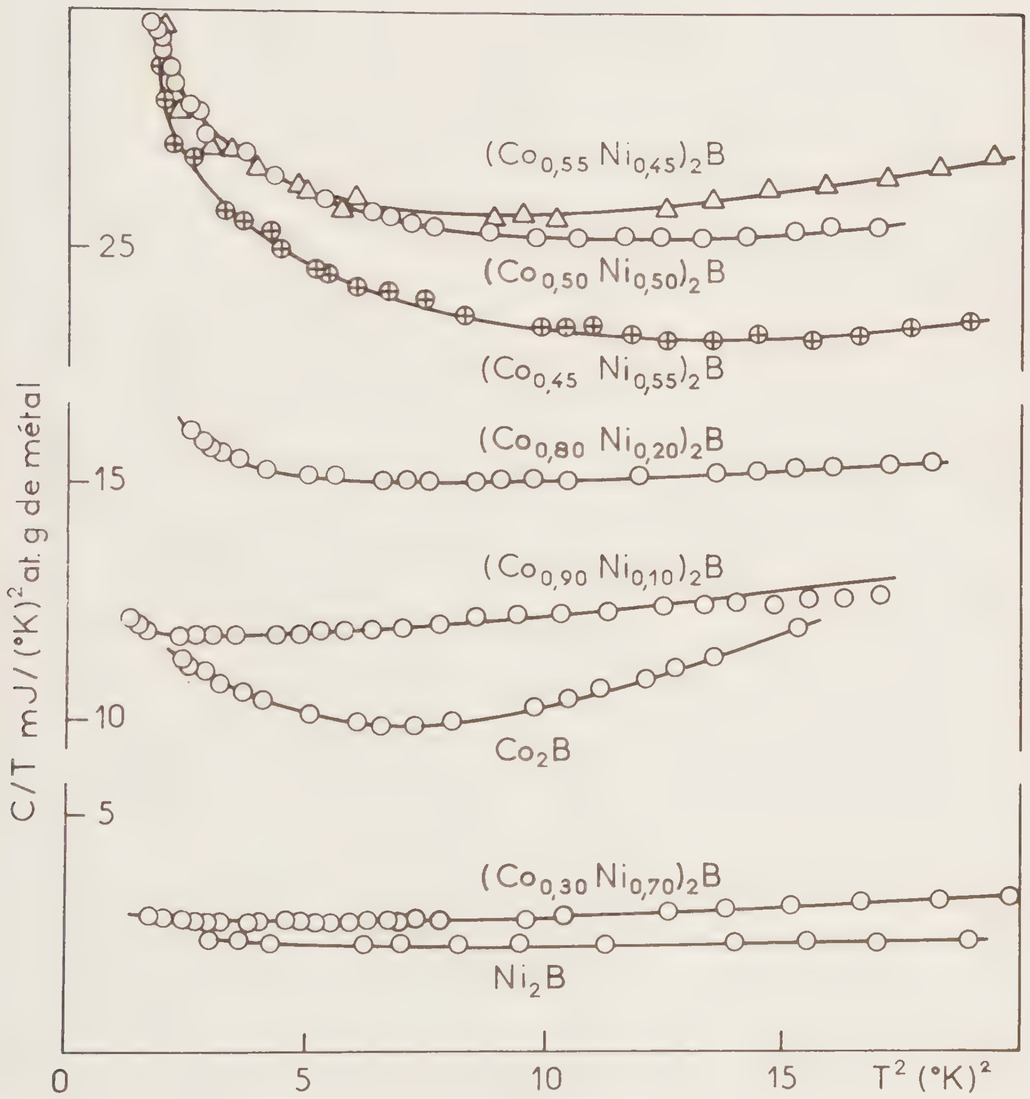
C/T mJ/(°K)² at. g de métal
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
(Fe0,15 Co0,85)2B
(Fe0,30 Co0,70)2B
(Fe0,50 Co0,50)2B
(Fe0,70 Co0,30)2B
Fe2B
(Fe-Co)2B
T²(°K)²
2
4
6
8
10
12
14
16
18

Fig:14

4. $(Co-Ni)_2B$

Le composé ferromagnétique Co_2B a un point de Curie se situant à 428°K et le moment magnétique par atome de métal est de $0{,}80\mu_B$ ou si l'on se réfère à l'atome moyen : $0{,}531\mu_B$. La figure (15) fait apparaître une très nette courbure d'origine nucléaire (KUENTZLER 1968). Il convient à ce propos de rappeler le cas des alliages Fe-Co (CHENG, WEI et BECK 1960) pour lesquels on enregistre également un terme de chaleur spécifique nucléaire $\propto/T^2$, anomalie d'autant plus importante que la concentration en cobalt augmente.

Les alliages ternaires $(Co_{1-x}-Ni_x)_2B$ pour x = 0,10 ; x = 0,20 ; x = 0,45 ; x = 0,50 ; x = 0,55 et x = 0,70 sont tout particulièrement intéressants car ils encadrent la concentration critique de disparition de ferromagnétisme. Dans ce système $(Co-Ni)_2B$, on note en effet une décroissance linéaire des moments magnétiques qui s'annulent au voisinage de $(Co_{0,50}-Ni_{0,50})_2B$. La figure (15) met en évidence les particularités des échantillons de concentration voisine de la concentration critique, c'est-à-dire ceux pour lesquels x = 0,45 ; x = 0,50 et x = 0,55. La chaleur spécifique est anormalement élevée par rapport à celle des alliages ou composés métalliques habituels. De plus, une courbure très marquée sur presque toute l'étendue du domaine de température exploré nécessite une analyse détaillée par moindres carrés. Ce phénomène est caractéristique des alliages de composition voisine de celle de la disparition du ferromagnétisme et, malgré les nombreuses études effectuées ces dernières années, il demeure encore très controversé. Nous reviendrons sur ce problème lors de la discussion de l'ensemble des résultats. Remarquons déjà qu'une théorie basée sur l'interaction électron-fluctuations de spins aboutit à une contribution de chaleur spécifique $AT + BT^3 \log T$, tandis que la théorie du superparamagnétisme conduit à une contribution A + BT. L'analyse des différentes équations est récapitulée dans le tableau XI.



C/T mJ/(°K)² at. g de métal
25
15
10
5
0
5
10
15
T² (°K)²
$(Co_{0,55}Ni_{0,45})_2B$
$(Co_{0,50}Ni_{0,50})_2B$
$(Co_{0,45}Ni_{0,55})_2B$
$(Co_{0,80}Ni_{0,20})_2B$
$(Co_{0,90}Ni_{0,10})_2B$
Co_2B
$(Co_{0,30}Ni_{0,70})_2B$
Ni_2B

Fig:15

TABLEAU XI

Echantillon	$C=A+\gamma T+\beta T^3$				$C=\gamma T+\beta T^3+\delta T^3 \log T$				$C=\alpha/T^2+\gamma T+\beta T^3$			
	γ	θ	A	e.q.m.	γ	β	δ	e.q.m.	γ	β	α	e.q.m.
Co_2B	1,30	452	14,3	0,245	13,9	-1,632	1,10	0,210	6,70	0,308	16,1	0,240
$(Co_{0,90}Ni_{0,10})_2B$	11,1	334	0,75	0,158	11,8	-0,009	0,04	0,185	11,4	0,071	0,72	0,137
$(Co_{0,80}Ni_{0,20})_2B$	11,7	298	6,41	0,099	17,1	-0,743	0,46	0,240	14,1	0,069	7,60	0,027
$(Co_{0,55}Ni_{0,45})_2B$	19,0	222	13,2	0,255	29,9	-1,309	0,78	0,588	23,9	0,147	14,6	0,647
$(Co_{0,50}Ni_{0,50})_2B$	19,6	262	12,9	0,175	32,0	-2,095	1,21	0,546	25,0	0,009	11,7	0,369
$(Co_{0,45}Ni_{0,55})_2B$	17,7	288	14,0	0,645	29,6	-1,660	0,90	0,958	22,9	0,003	15,2	0,749
$(Co_{0,30}Ni_{0,70})_2B$	1,99	383	1,06	0,077	2,99	-0,121	0,09	0,063	2,43	0,040	0,93	0,103
Ni_2B	1,95	700	0,71	0,008	2,53	-0,079	0,04	0,009	2,21	0,002	0,93	0,015

Unités

γ mJ/(°K)^2 at.g de métal
β mJ/°K^4 at.g de métal
θ °K
A mJ/°K at.g de métal
δ mJ/°K^4 at.g de métal
α mJ(°K)/at.g de métal
e.q.m. mJ/°K at.g de métal

5. Ni_2B

Ce composé paramagnétique de faible valeur de susceptibilité (au-dessus de 20°K : $0,87.10^{-7}$ u.e.m.c.g.s.) présente une anomalie (fig. 15) bien traduite par l'introduction d'un terme constant dans la chaleur spécifique. La présence d'impuretés ferromagnétiques de nickel sous forme d'amas peut expliquer ce comportement. Le coefficient γ = 1,95 $mJ/(°K)^2$ at.g de métal demeure relativement élevé si on le compare à celui du cuivre γ = 0,694 $mJ/(°K)^2$ mole.

Tableau XII

Echantillon	γ $mJ/(°K)^2$ at.g de métal	β $mJ/(°K)^4$ at.g de métal	θ °K	A mJ/°K at.g de métal	e.q.m. mJ/°K at.g de métal
Ni_2B	1,95	0,008	700	0,71	0,006

D. CHALEUR SPECIFIQUE DE MONOBORURES DES ELEMENTS DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION

Nous étudierons les contributions de chaleur spécifique des monoborures VB, CrB, MnB, FeB, CoB ainsi que celles de quelques alliages ternaires de constituants voisins.

1. VB

Le composé VB est fortement paramagnétique avec une susceptibilité dépendant de la température (LUNDQUIST et al. 1962); le coefficient γ est égal à 2,73 $mJ/°K^2$ at.g de métal (γ = 9,9 $mJ/°K^2$ mole pour le vanadium) et la température de Debye est de 415°K (fig. 16).

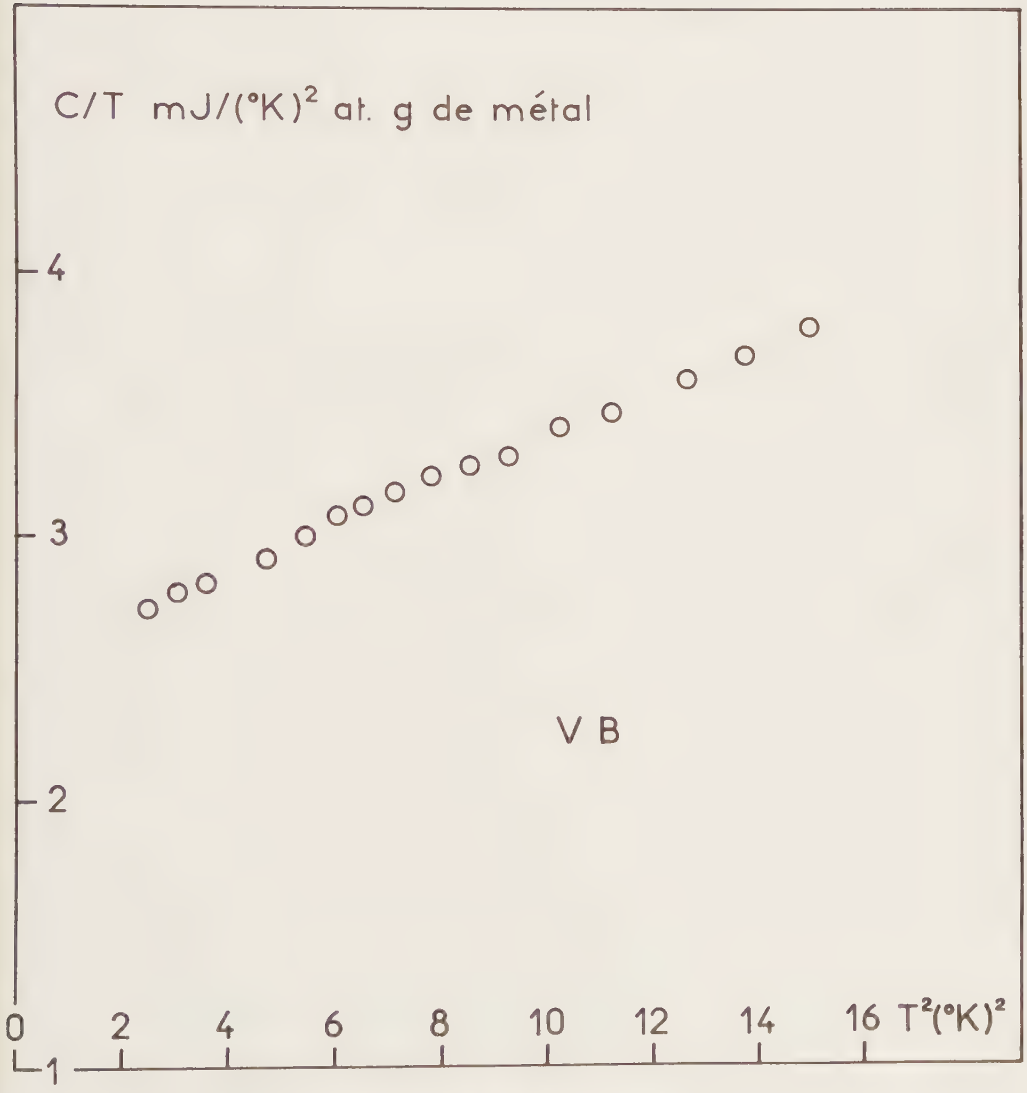


Fig: 16

Tableau XIII

Echantillon	γ mJ/°K² at.g de métal	β mJ/°K⁴ at.g de métal	θ °K	e.q.m. mJ/°K at.g de métal
VB	2,73	0,054	415	0,142

2. (Cr-Mn)B

Le composé CrB présente un fort paramagnétisme (LUNDQUIST et al. 1962), avec, à basse température, une susceptibilité dépendant de la température. LUNDQUIST et al. attribuent ce fort paramagnétisme à deux demi-bandes de spins différents, également incomplètes et ayant une grande densité d'états au niveau de Fermi. La figure (17) sur laquelle nous avons représenté la variation de C/T en fonction de T^2 pour CrB montre une quasi-linéarité sur toute l'étendue du domaine de mesure. Les euls coefficients intervenant dans l'expression de la chaleur spécifique de CrB sont $\gamma = 6{,}24$ mJ/(°K)^2 at.g de métal ($\gamma = 1{,}40$ mJ/(°K)^2 mole pour le chrome) et $\theta = 556$°K. Cette forte valeur du coefficient de la chaleur spécifique électronique de CrB est remarquable comparativement à celle du métal pur et s'accorde bien avec l'hypothèse avancée par LUNDQUIST et al.

Les alliages ternaires $(Cr_{1-x}-Mn_x)B$ avec x = 0,50 ; x = 0,70 ; x = 0,90 sont tous ferromagnétiques et les températures de Curie augmentent : 398°K ; 437°K ; 512°K. La décroissance de la température de Curie s'accompagne d'une augmentation du coefficient γ. Lorsque l'on se rapproche du composé paramagnétique CrB, les courbes C/T en fonction de T^2 mettent en évidence une courbure très prononcée sur toute l'étendue du domaine de température, comme on le remarque sur la fig. (17) pour $(Cr_{0,80}Mn_{0,20})B$.

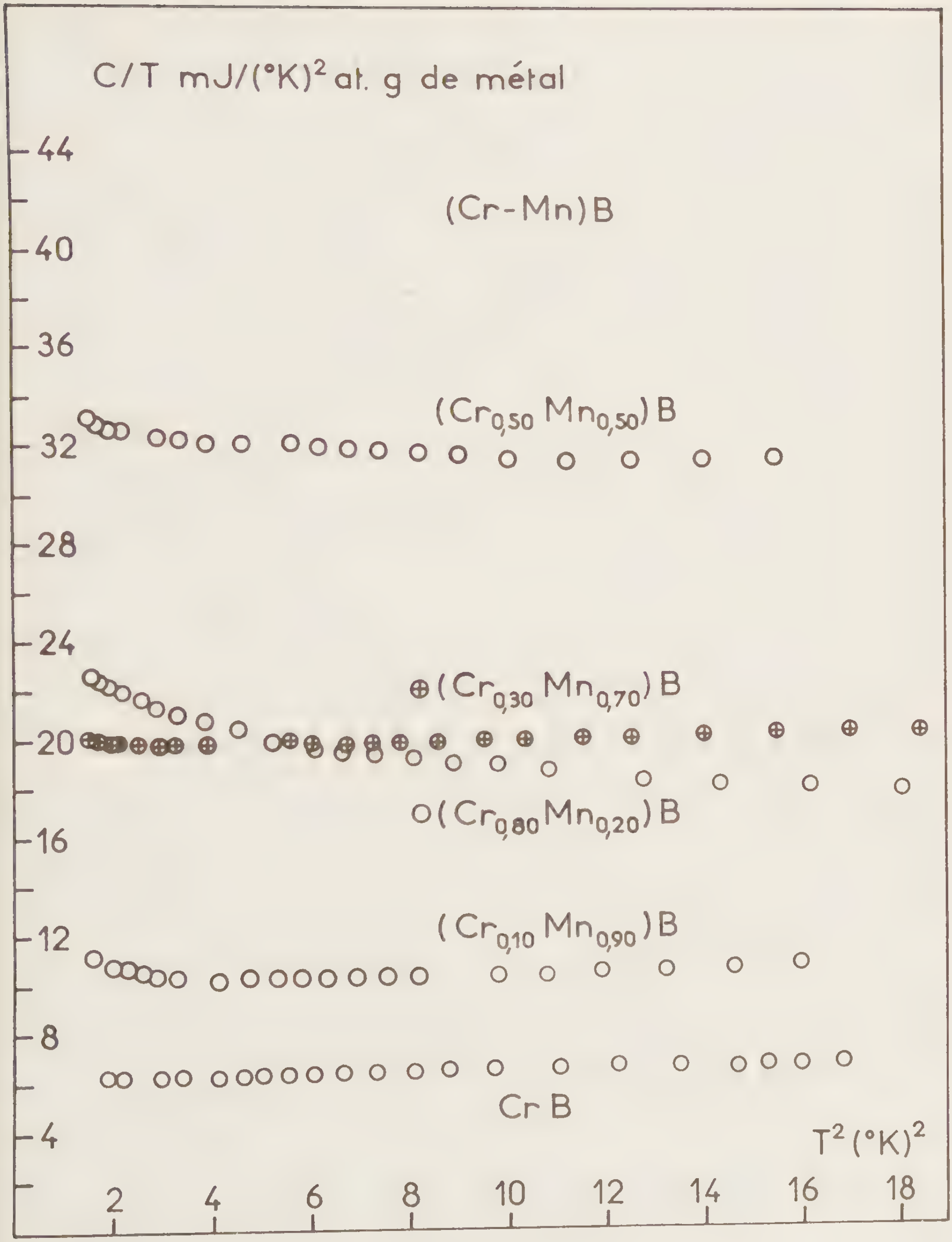

C/T mJ/(°K)² at. g de métal
44
40
36
32
28
24
20
16
12
8
4
(Cr-Mn)B
(Cr0,50 Mn0,50) B
⊕ (Cr0,30 Mn0,70) B
o (Cr0,80 Mn0,20) B
(Cr0,10 Mn0,90) B
Cr B
T² (°K)²
2
4
6
8
10
12
14
16
18

Fig: 17

Tableau XIV

Echantillon	γ mJ/(°K)^2 at.g de métal	θ °K	A mJ/(°K) at.g de métal	α mJ(°K)/ at.g de métal	e.q.m. mJ/(°K) at.g de métal
CrB	6,24	556	-	-	0,148
$(Cr_{0,80}-Mn_{0,20})B$	16,7	$(B<0)$	7,92	-	0,366
$(Cr_{0,50}-Mn_{0,50})B$	30,7	$(B<0)$	2,97	-	0,289
$(Cr_{0,30}-Mn_{0,70})B$	19,7	497	-	0,80	0,137
$(Cr_{0,10}-Mn_{0,90})B$	9,77	422	-	2,64	0,051

3. (Mn-Fe)B

L'analyse thermomagnétique de MnB met en évidence un point de Curie à 572°K. Si l'on déduit le moment par atome de métal des mesures d'aimantation à basse température, on trouve : $1{,}83\mu_B$, alors qu'à partir de la constante de Curie on trouve $1{,}88\mu_B$. Ces deux valeurs voisines ont motivé le classement de MnB dans la catégorie des alliages répondant à un modèle de moments localisés, en se basant sur la classification due à RHODES et WOHLFARTH (1963). En Fait, MnB peut, au même titre que le fer, se classer dans la catégorie des alliages sans moments localisés. Ceci est confirmé par nos mesures de chaleur spécifique : nous obtenons en effet un terme électronique élevé. Comme dans le cas de Mn_2B, la figure (18) montre que la droite $C/T = f(T^2)$ se termine aux basses températures par une courbure. L'introduction du terme α/T^2 traduit bien cette anomalie. On aboutit ainsi à un coefficient électronique $\gamma = 5{,}48$ mJ/(°K)^2 at.g de métal ($\gamma = 12{,}0$ pour le manganèse α) et à une température de Debye $\theta = 356$°K.

Les résultats concernant les trois alliages ferromagnétiques $(Mn_{1-x}-Fe_x)B$ avec $x = 0{,}15$; $x = 0{,}30$ et $x = 0{,}70$ sont

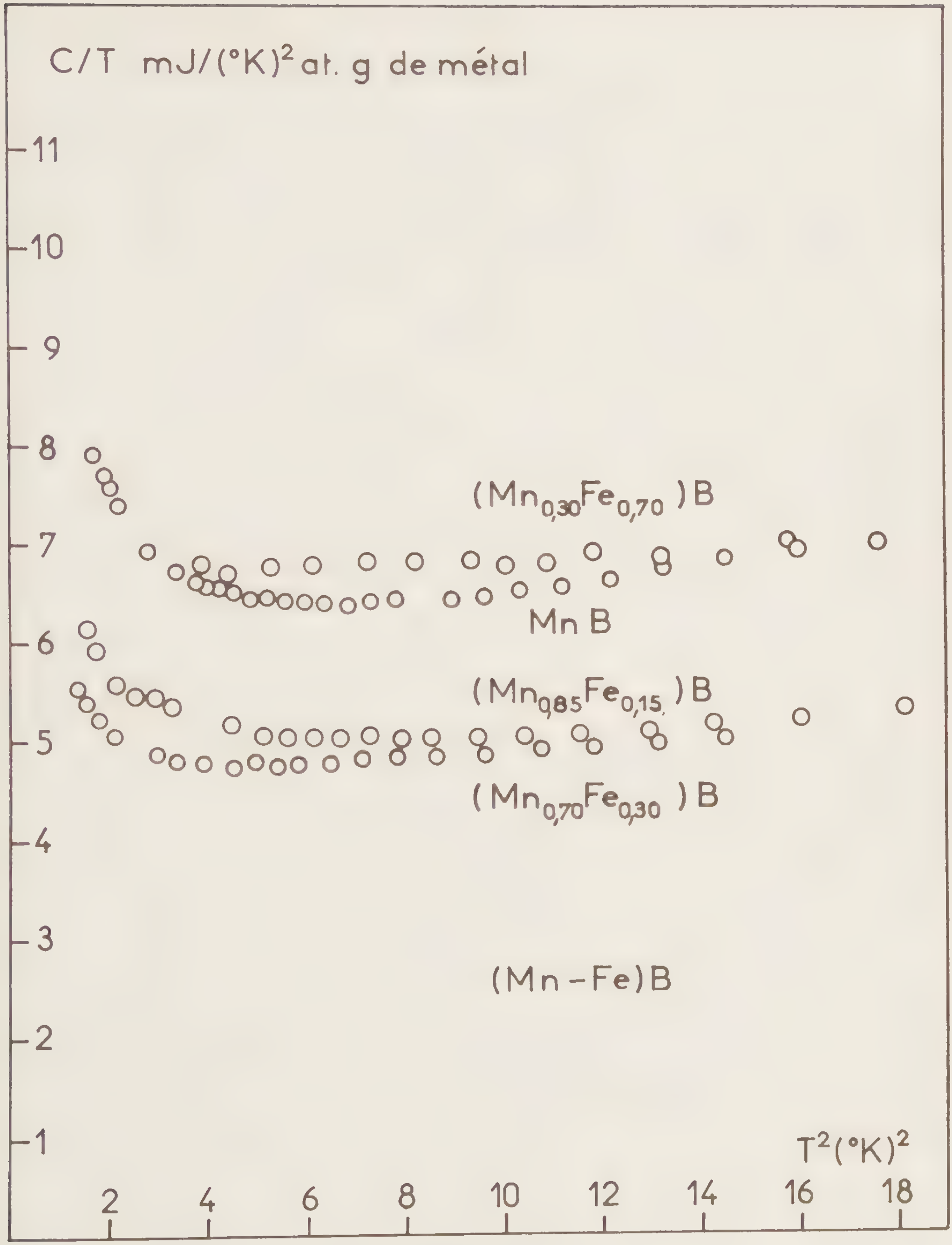

C/T mJ/(°K)² at. g de métal
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
(Mn0,30Fe0,70)B
Mn B
(Mn0,85Fe0,15)B
(Mn0,70Fe0,30)B
(Mn-Fe)B
T²(°K)²
2
4
6
8
10
12
14
16
18

Fig:18

consignés dans le tableau suivant. Pour x = 0,15 et x = 0,30 les courbes ne sont pas linéaires, alors que pour une concentration inférieure en manganèse, x = 0,70, on ne constate pas d'anomalie dans notre domaine de température. Les coefficients γ sont de l'ordre de grandeur de ceux des métaux de transition.

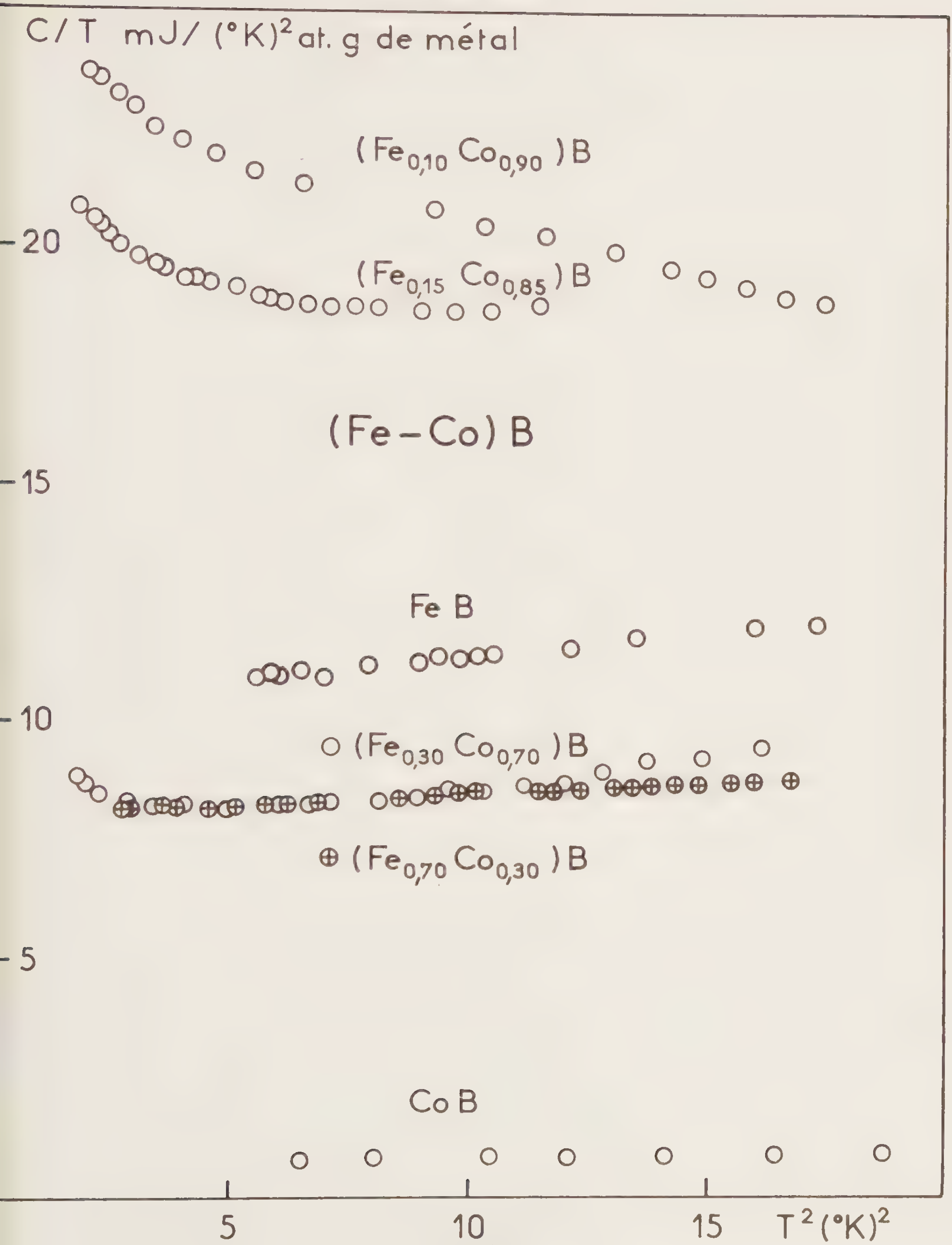
Tableau XV

Echantillon	γ mJ/(°K)^2 at.g de métal	[illegible] (°K)	A mJ/(°K) at.g de métal	[illegible] mJ(°K)/ at.g de métal	e.q.m. mJ/(°K) at.g de métal
MnB	5,48	356	-	5,71	0,104
$(Mn_{0,85}Fe_{0,15})B$	4,60	496	-	2,82	0,170
$(Mn_{0,70}Fe_{0,30})B$	4,43	475	-	1,71	0,041
$(Mn_{0,30}Fe_{0,70})B$	6,56	525	-	-	0,290

4. (Fe-Co)B

L'échantillon ferromagnétique FeB possède un point de Curie à 582°K et son moment magnétique est de 1,11μ_B. La figure (19) met en évidence la linéarité de la fonction $C/T = f(T^2)$ pour ce composé, et l'analyse numérique confirme ce comportement. Le coefficient électronique γ a pour valeur 10,33 mJ/(°K)^2 at.g de métal (γ = 4,74 mJ/(°K)^2 mole pour le fer), soit deux fois plus élevée que pour le fer. La température de Debye est de 332°K.

Lorsque l'on ajoute du cobalt à FeB pour constituer les alliages ternaires $(Fe_{1-x}-Co_x)B$, on note une diminution linéaire des températures de Curie et des moments magnétiques. Le ferromagnétisme disparaît au voisinage de $(Fe_{0,094}-Co_{0,906})B$. Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées sur les échantillons de concentration en cobalt de x = 0,30 ; x = 0,45 ; x = 0,70;



C/T mJ/ (°K)² at. g de métal
(Fe0,10 Co0,90) B
20
(Fe0,15 Co0,85) B
(Fe – Co) B
15
Fe B
10
(Fe0,30 Co0,70) B
(Fe0,70 Co0,30) B
5
Co B
5
10
15
T² (°K)²

Fig:19

TABLEAU XVI

Echantillon	$C=A+\gamma T+\beta T^3$				$C=\gamma T+\beta T^3+\delta T^3 \log T$				$C=\alpha/T^2+\gamma T+\beta T^3$			
	γ	θ	A	e.q.m.	γ	β	δ	e.q.m.	γ	β	α	e.q.m.
FeB	PAS D'ANOMALIE								10,3	0,100	-	0,150
$(Fe_{0,70}Co_{0,30})B$	PAS D'ANOMALIE								8,08	0,044	-	0,093
$(Fe_{0,55}Co_{0,45})B$	PAS D'ANOMALIE								7,57	0,110	-	0,630
$(Fe_{0,30}Co_{0,70})B$	5,38	275	4,21	0,244	9,41	-0,542	0,39	0,273	7,16	0,135	3,82	0,279
$(Fe_{0,15}Co_{0,85})B$	15,2	325	7,29	0,119	23,0	-1,60	1,00	0,157	18,7	-0,018	5,63	0,207
$(Fe_{0,10}Co_{0,90})B$	21,2	(~ 0)	3,60	0,278	24,5	-0,27	0,27	0,358	22,7	-0,224	3,46	0,286
CoB	PAS D'ANOMALIE								0,66	0,015	-	0,010

Unités

γ mJ/(°K)^2 at.g de métal

β mJ/°K^4 at.g de métal

θ °K

A mJ/°K at.g de métal

δ mJ/°K^4 at.g de métal

α mJ(°K)/at.g de métal

e.q.m. mJ/°K at.g de métal

$x = 0,85$; $x = 0,90$. Si l'on se reporte à la figure (19) représentant les variations de C/T en fonction de T^2 pour les échantillons précités, on constate, pour les concentrations en cobalt suffisamment éloignées de la concentration critique, un comportement comparable à celui d'un métal pur. Pour les échantillons dont la concentration en cobalt est voisine de la concentration critique, à savoir ceux pour lesquels $x = 0,85$ et $x = 0,90$, l'allure des courbes se caractérise par une anomalie étendue. La chaleur spécifique est de plus très élevée. Nous sommes en présence des critères expérimentaux typiques des alliages dont la concentration est à la limite de l'intervalle ferromagnétique. C'est le même phénomène qui a été observé pour le système $(Co\text{-}Ni)_2B$. Une analyse par moindres carrés, dont nous reproduisons (en partie) les résultats dans le tableau XVI, a permis de déterminer les diverses contributions entrant en jeu dans la chaleur spécifique globale.

5. CoB

Ce composé diamagnétique se caractérise par une très faible contribution électronique à la chaleur spécifique : $\gamma = 0,66$ mJ/(°K)^2 at.g de métal ($\gamma = 4,38$ mJ/(°K)^2 mole pour le cobalt). Le coefficient γ est comparable à celui du cuivre : $\gamma = 0,69$ mJ/(°K)^2 mole. C'est la plus petite valeur trouvée au cours de nos mesures de chaleur spécifique de borures (fig. 19). La contribution du réseau donne $\theta = 696$°K.

Tableau XVII

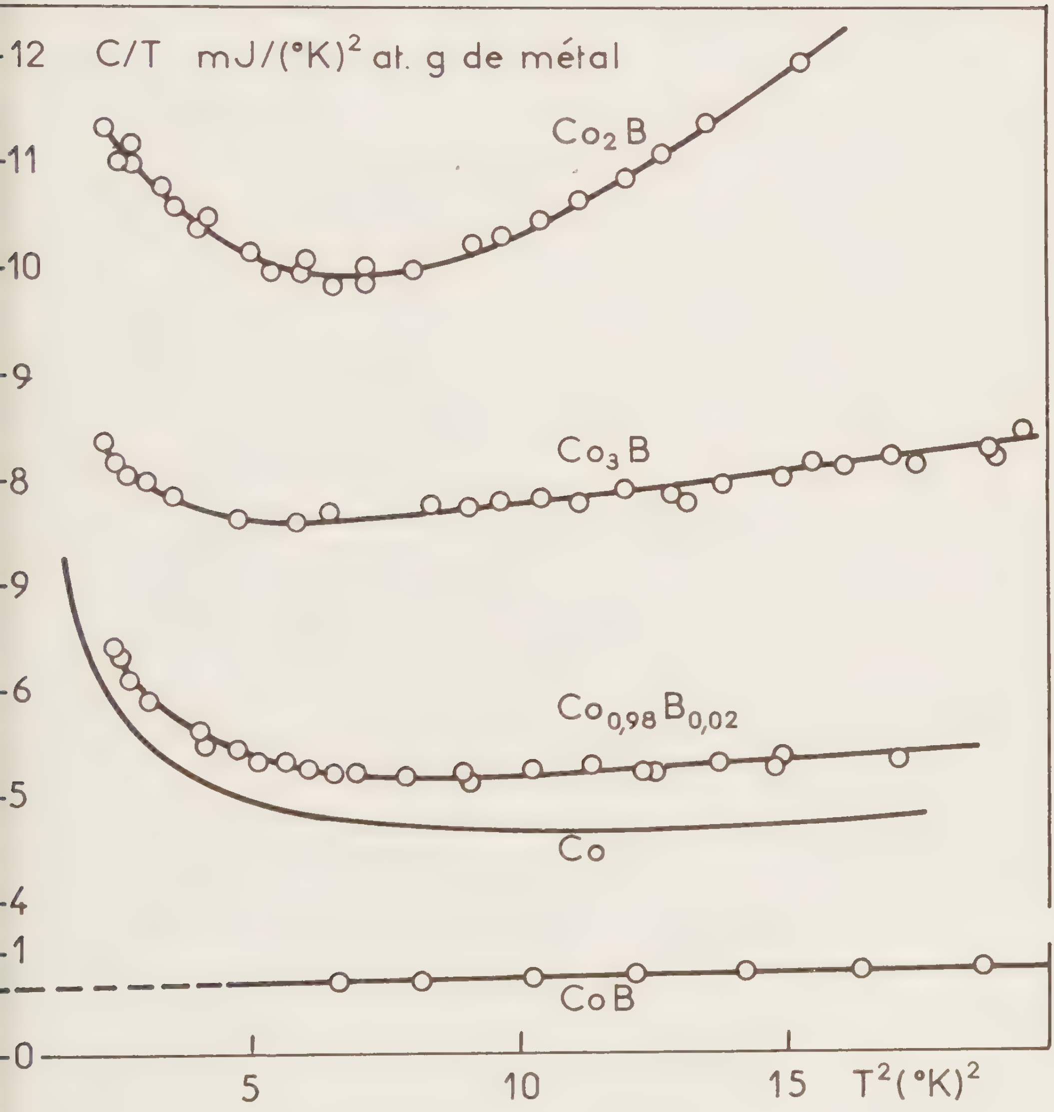
Echantillon	γ mJ/(°K)^2 at.g de métal	β mJ/(°K)^4 at.g de métal	θ °K	e.q.m. mJ/°K at.g de métal
CoB	0,66	0,015	696	0,010

E. CHALEUR SPECIFIQUE DE QUELQUES BORURES DIFFERENTS DES T_2B ET TB

Nous avons étudié les systèmes Co-B et Mn-B dans le but de déterminer la variation de la densité d'états au niveau de Fermi en fonction de la concentration de bore dans un métal. Il s'agit là d'une tentative de description dans un modèle que l'on pourrait qualifier de super-rigide puisque les effets de structure ainsi que l'importance de la différence de valence entre les deux constituants sont négligés.

1. Système Co-B

En plus des composés Co_2B et CoB, nous avons mesuré Co_3B et l'alliage $Co_{0,98}B_{0,02}$, le bore étant dans ce dernier cas en solution et non pas en position interstitielle. Les échantillons sont ferromagnétiques, excepté CoB qui est diamagnétique. Les résultats des mesures sont présentés sur la fig. (20) dans le système de coordonnées usuel ainsi qu'à titre de comparaison ceux du cobalt. Une courbure très nette bien interprétée par une contribution d'origine nucléaire en α/T^2 caractérise ce graphique. Pour l'alliage $Co_{0,98}B_{0,02}$, le coefficient électronique γ = 4,48 mJ/$(°K)^2$at.g de métal est légèrement supérieur à celui du cobalt (γ = 4,38 mJ/$(°K)^2$ mole) et sa température de Debye est de 345°K. Le coefficient γ de Co_3B, quant à lui, est nettement supérieur, à savoir 7,05 mJ/$(°K)^2$ at.g de métal. Afin de pouvoir comparer les contributions électroniques, nous reportons sur la fig. (24) le coefficient γ en fonction du pourcentage en bore dans les échantillons mesurés. Il apparaît ainsi une très nette variation de la densité d'états au niveau de Fermi suivant la concentration en bore. Ceci est à mettre en parallèle avec la variation linéaire des moments magnétiques par atome moyen (KUENTZLER 1968). Le passage du moment de 1,731μ_B du cobalt à une aimantation nulle pour CoB se repercute sur γ qui, après avoir augmenté avec la concentration en bore, tombe à une valeur très faible.



12
11
10
9
8
9
6
5
4
1
0
C/T mJ/(°K)^2 at. g de métal
Co_2B
Co_3B
$Co_{0,98}B_{0,02}$
Co
CoB
5
10
15
T^2 (°K)^2

Fig: 20

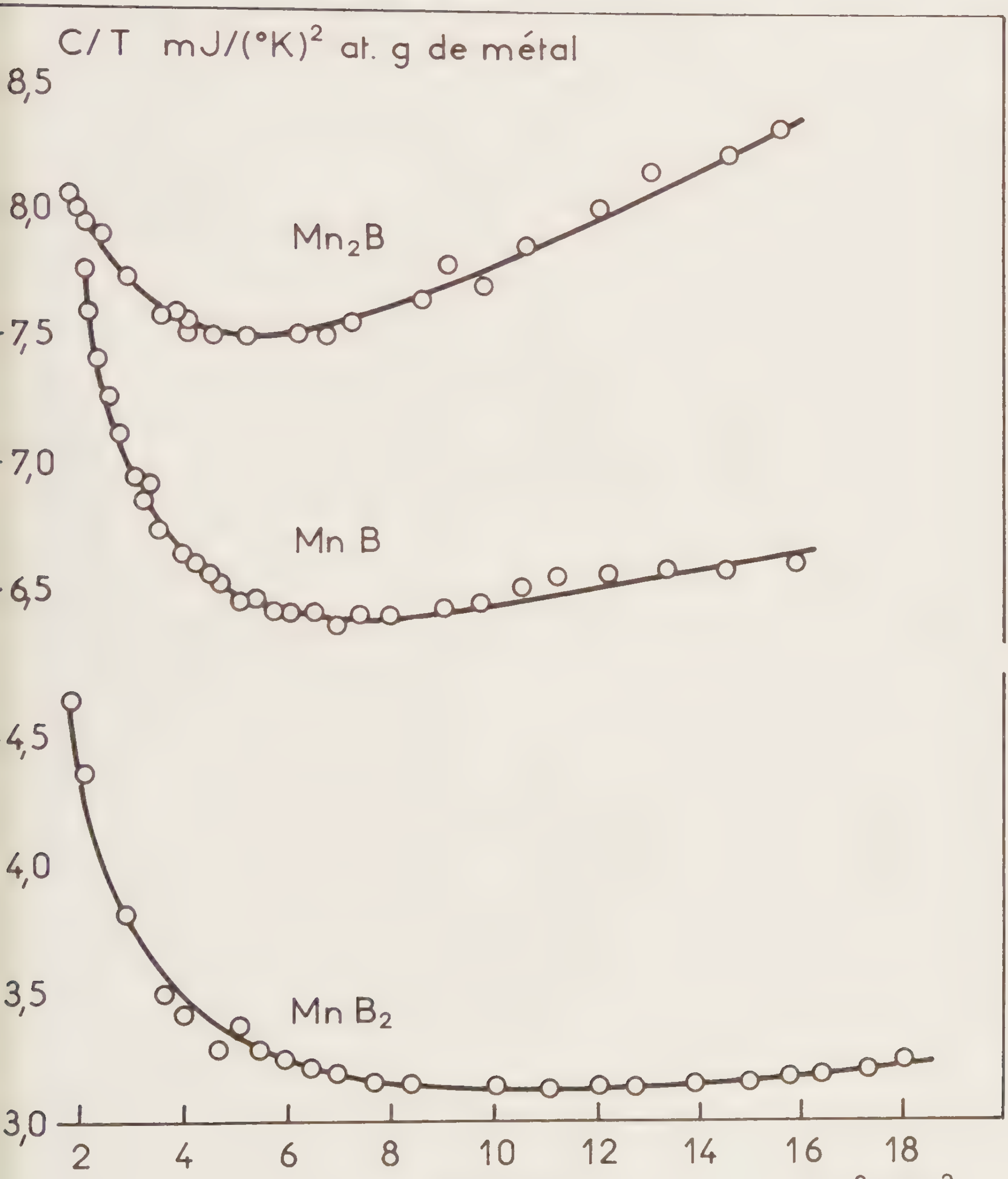
Tableau XVIII

Echantillon	γ $mJ/(°K)^2$ at.g Co	θ (°K)	H_{eff} (k Oe)	M/at μ_B
Co	4,38	460	223	1,731
$Co_{0,98}B_{0,02}$	4,48	345	265	1,663
Co_3B	7,05	345	180	0,837
Co_2B	6,70	270	510	0,531
CoB	0,66	696		diamagnétique

2. Système Mn-B

A côté des composés Mn_2B (paramagnétique) et MnB (ferromagnétique), on peut remarquer le diborure MnB_2, qui est ferromagnétique avec un moment de $0,25\mu_B$. La figure (21) indique la variation de C/T en fonction de T^2 pour ces trois composés. Pour traduire les points expérimentaux, il a été nécessaire d'introduire un terme nucléaire α/T^2 dans l'expression de la chaleur spécifique. Le coefficient γ de MnB_2 est de 2,80 $mJ/(°K)^2$ at.g de métal et la température de Debye de 632°K.

Si l'on rapproche les valeurs de γ du comportement magnétique, on constate en particulier que le passage du moment magnétique du manganèse, qui est d'environ $3,5\mu_B$ dans de nombreux alliages ($MnAlCu_2$...), à celui de MnB : $1,9\mu_B$, et à celui de MnB_2 : $0,25\mu_B$, s'accompagne d'une décroissance du terme γ.



C/T mJ/(°K)² at. g de métal
8,5
8,0
7,5
7,0
6,5
4,5
4,0
3,5
3,0
Mn₂B
Mn B
Mn B₂
2
4
6
8
10
12
14
16
18
T²(°K)²

Fig: 21

XIX : TABLEAU RECAPITULATIF DES VALEURS DE γ POUR LES DEUX SERIES T_2B ET TB

T_2B	γ mJ/°K² at.g de métal	TB	γ mJ/°K² at.g de métal
Cr_2B	5,75	VB	2,73
Mn_2B	6,88	CrB	6,24
$(Mn_{0,90}Fe_{0,10})_2B$	10,5	$(Cr_{0,80}Mn_{0,20})B$	16,7
$(Mn_{0,40}Fe_{0,60})_2B$	19,6	$(Cr_{0,50}Mn_{0,50})B$	30,7
$(Mn_{0,20}Fe_{0,80})_2B$	9,94	$(Cr_{0,30}Mn_{0,70})B$	19,7
$(Mn_{0,10}Fe_{0,90})_2B$	8,21	$(Cr_{0,10}Mn_{0,90})B$	9,77
Fe_2B	5,32	MnB	5,48
$(Fe_{0,70}Co_{0,30})_2B$	6,20	$(Mn_{0,85}Fe_{0,15})B$	4,60
$(Fe_{0,50}Co_{0,50})_2B$	6,67	$(Mn_{0,70}Fe_{0,30})B$	4,43
$(Fe_{0,30}Co_{0,70})_2B$	7,98	$(Mn_{0,30}Fe_{0,70})B$	6,56
$(Fe_{0,15}Co_{0,85})_2B$	9,66	FeB	10,3
Co_2B	6,70	$(Fe_{0,70}Co_{0,30})B$	8,08
$(Co_{0,90}Ni_{0,10})_2B$	11,4	$(Fe_{0,55}Co_{0,45})B$	7,57
$(Co_{0,80}Ni_{0,20})_2B$	14,1	$(Fe_{0,30}Co_{0,70})B$	7,16
$(Co_{0,55}Ni_{0,45})_2B$	19,0	$(Fe_{0,15}Co_{0,85})B$	15,2
$(Co_{0,50}Ni_{0,50})_2B$	19,6	$(Fe_{0,10}Co_{0,90})B$	21,2
$(Co_{0,45}Ni_{0,55})_2B$	17,7	CoB	0,66
$(Co_{0,30}Ni_{0,70})_2B$	1,99		
Ni_2B	1,95		

Figures 22 et 23 : voir au verso

Fig. 22 : Moment magnétique en fonction de e/a pour les séries T, T_2B et TB.

Fig. 23 : Coefficient γ en fonction de e/a pour les séries T, T_2B et TB.

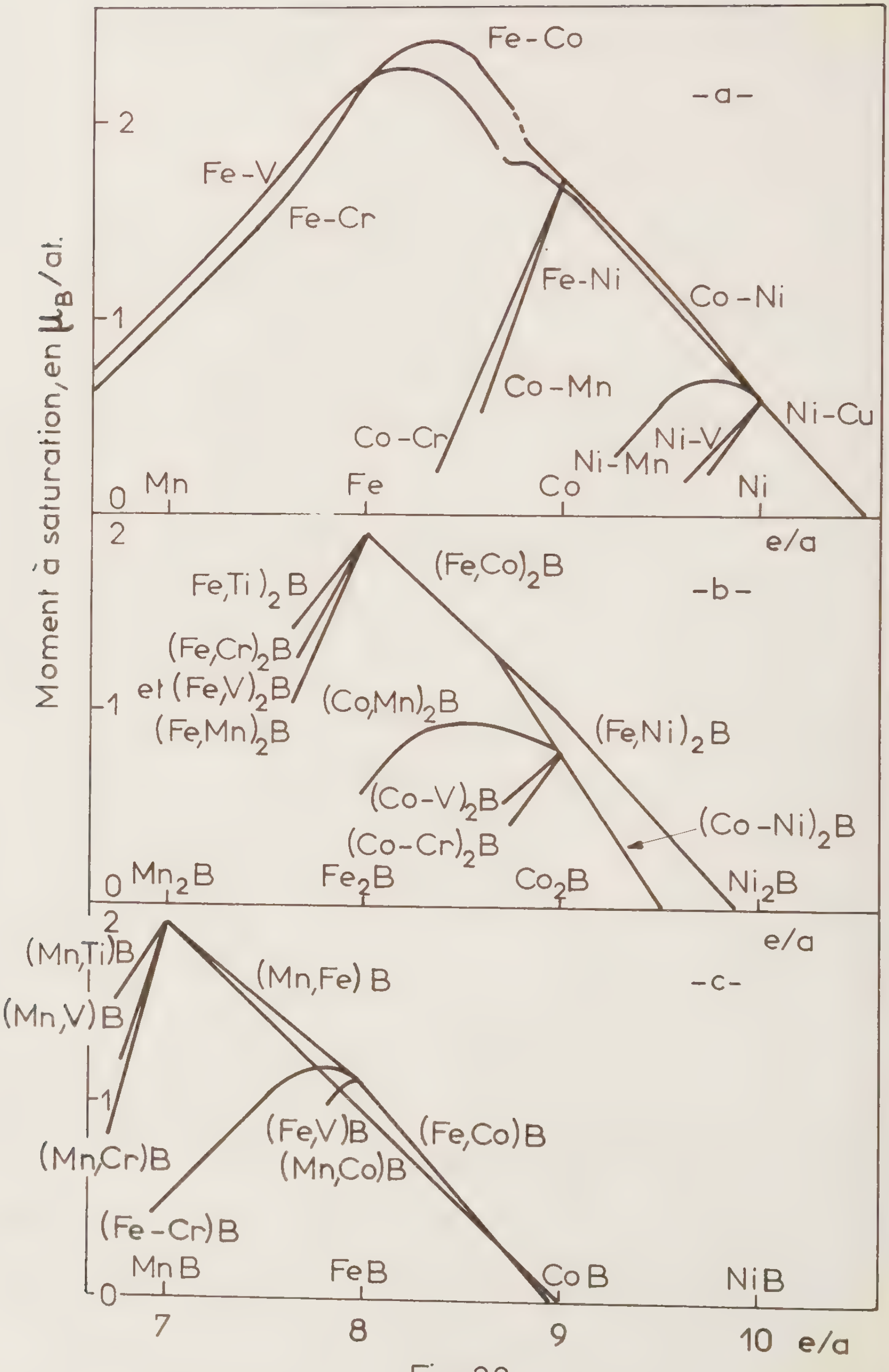

Moment à saturation, en μ_B/at.
-a-
Fe-Co
Fe-V
Fe-Cr
Fe-Ni
Co-Ni
Co-Mn
Co-Cr
Ni-Cu
Ni-V
Ni-Mn
Mn
Fe
Co
Ni
e/a
-b-
(Fe,Co)$_2$B
Fe,Ti)$_2$B
(Fe,Cr)$_2$B
et (Fe,V)$_2$B
(Fe,Mn)$_2$B
(Co,Mn)$_2$B
(Fe,Ni)$_2$B
(Co-V)$_2$B
(Co-Cr)$_2$B
(Co-Ni)$_2$B
Mn$_2$B
Fe$_2$B
Co$_2$B
Ni$_2$B
e/a
-c-
(Mn,Ti)B
(Mn,V)B
(Mn,Fe) B
(Mn,Cr)B
(Fe,V)B
(Fe,Co)B
(Mn,Co)B
(Fe-Cr)B
MnB
FeB
CoB
NiB
0
1
2
7
8
9
10
e/a

Fig:22

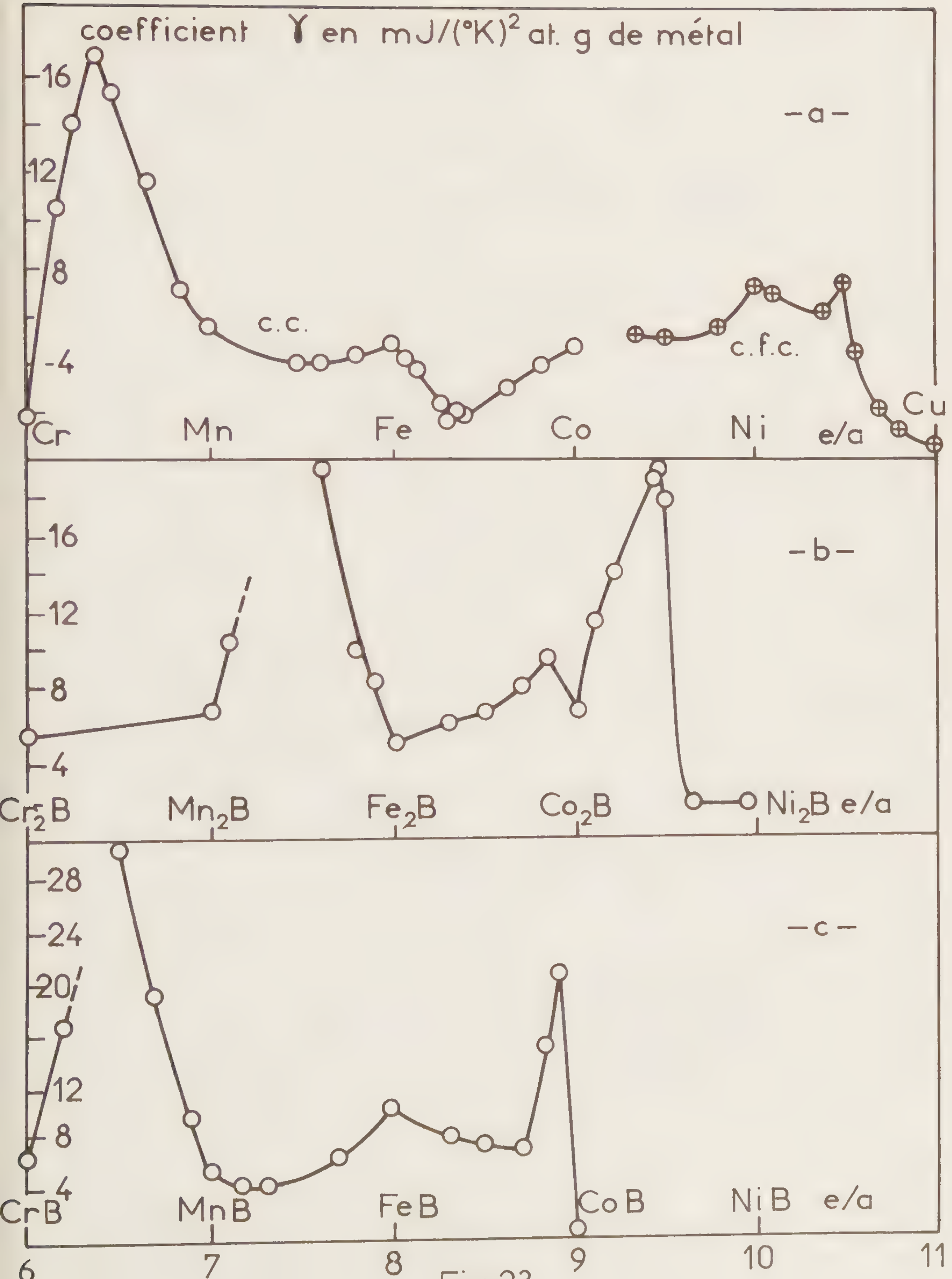

coefficient γ en mJ/(°K)² at. g de métal
-a-
c.c.
c.f.c.
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
e/a
-b-
Cr₂B
Mn₂B
Fe₂B
Co₂B
Ni₂B e/a
-c-
CrB
MnB
FeB
CoB
NiB e/a
6
7
8
9
10
11

Fig:23

CHAPITRE V

BILAN ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

Nous reproduisons sur la figure 22 la variation du moment M en fonction du nombre e/a d'électrons par atome de métal de transition pour les alliages T des métaux de transition, les semi-borures T_2B et les monoborures TB. La fig. 23 représente la variation du coefficient électronique γ en fonction de e/a. Ce sont les résultats représentés sur ces deux graphiques résumant les propriétés magnétiques et électroniques de T, T_2B et TB qui vont faire l'objet de notre discussion.

Une première partie (V. A) sera consacrée à la structure électronique des borures déterminée par les valeurs "normales" de γ, ainsi qu'au problème du transfert d'électrons.

Une seconde partie (V. B) sera réservée à la discussion des phénomènes de transition du ferromagnétisme au paramagnétisme qui se traduisent par des valeurs "anormales" de γ.

A. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES BORURES ET THEORIE DU TRANSFERT D'ELECTRONS

1. Rappel du modèle des bandes rigides utilisé dans la théorie des alliages

Au cours de la discussion des résultats, il sera fréquemment fait référence au modèle dit des bandes rigides dont nous rappelons ici l'essentiel.

Le modèle est basé sur les approximations suivantes :

- Les électrons sont supposés indépendants (schéma de Hartree). Les électrons de conduction se déplacent dans un potentiel, somme du potentiel V_o de la matrice pure et des potentiels perturbateurs localisés V_p introduits par chaque impureté.

- Le changement en énergie, au premier ordre en perturbations, pour un alliage contenant c impuretés et ayant pour fonction d'onde une fonction de Bloch

$$\psi_k = \mu_k \, e^{i\vec{k}.\vec{r}} \quad , \text{ est :}$$

$$\Delta E = c \int_V \psi_k^* \; V_P \; \psi_k \, d\tau = c \int_V \mu_k^* \; V_P \; \mu_k \, d\tau$$

où V est le volume du cristal.

- Si les électrons sont presque des électrons libres, le produit $\mu_k^* \mu_k$ est pratiquement constant et égal à la constante de normalisation $\frac{1}{V}$; donc

$$\Delta E = c \, \frac{1}{V} \int_V V_P \, d\tau = c \, \overline{V}_P$$

ΔE ne dépendant que de c et V_P est donc constant.

Quand on passe du métal à l'alliage, on déplace l'énergie de chaque état d'une quantité constante $c\overline{V}_P$. On déplace donc toute la courbe de densité d'états de cette quantité, sans changer sa forme, d'où le nom de l'approximation. On peut aussi laisser la courbe de densité d'états fixe et changer le remplissage des bandes, c'est-à-dire déplacer le niveau de Fermi suivant la concentration c en impuretés.

Cette approximation est valable pour des électrons presque libres, comme par exemple les électrons près du niveau de Fermi dans les métaux et pour de petits potentiels perturbateurs V_P ; c'est le cas pour des alliages dont les constituants sont proches les uns des autres dans la classification périodique des éléments. Les séries de borures étudiées dans ce travail répondent à ces conditions d'application. Dès 1935, MOTT et JONES interprètaient la diminution linéaire du moment magnétique, ainsi que la décroissance du coefficient γ en fonction de la concen-

tration de cuivre dans une matrice de nickel. Le moment à saturation M du nickel étant de 0,6μ_B, la décroissance de M et γ exprime le remplissage de la bande incomplète du nickel dû à l'électron supplémentaire du cuivre.

2. Nature des liaisons

L'importance de la liaison covalente qu'implique l'élément métalloïde en position interstitielle dans le réseau d'un métal de transition a fréquemment été discuté dans le cadre de l'étude des composés réfractaires. En général, la distance métal-métal augmente lorsque l'on introduit un métalloïde en position interstitielle dans un métal. Il peut en résulter un affaiblissement des liaisons métal-métal au profit des liaisons métal-métalloïde. Dans le cas des borures, on remarque que les distances métal-métal augmentent avec la teneur en bore, tandis que les distances bore-bore diminuent et que les distances métal-bore varient très peu.

Dans l'hypothèse de fortes liaisons métal-métalloïde, BILZ (1958) a calculé une structure de bande en admettant une forte population des états p du métal qui se développe au détriment de celle des états d, dont la symétrie n'est pas favorable à la liaison métal-métalloïde. La bande d est pratiquement vide.

Dans l'hypothèse où l'on met l'accent sur la parenté qui peut exister entre les composés interstitiels et les métaux de transition eux-mêmes, on assure une liaison métal-métal par les orbitales d. C'est en particulier le point de vue de DEMPSEY (1963). Dans l'approximation des liaisons fortes, COSTA (1965) a calculé la densité d'états dans la bande 3d du titane pour CTi et NTi. Dans ce calcul, on ne fait intervenir que les fonctions d du métal, négligeant toute interaction avec les fonctions s et p du métalloïde et s du métal.

Ainsi, dans le premier modèle, les électrons du métal sont liés pour donner naissance à des liaisons de type covalent avec le métalloïde, la bande de conduction est presque vide et les composés intersitiels sont des semi-métaux.

Dans le second modèle, la liaison métal-métal conserve toute son importance et l'accent est mis sur la parenté qui existe entre composés interstitiels et métaux de transition.

Dans le cas des borures, les renseignements fournis par mesures de chaleurs spécifiques permettent de trancher entre ces deux modèles. Les valeurs de γ comparables pour les métaux T, les semi-borures T_2B et les monoborures TB, montrent l'importance du caractère métallique de ces composés ; en effet seule la présence de bandes d incomplètes peut expliquer ces résultats. Par conséquent les liaisons covalentes qu'implique l'élément métalloïde bore ne doivent pas jouer un rôle important.

3. Vérification des hypothèses de transfert au vu des résultats représentés fig. (23)

a) Analogies entre la fin des séries T, T_2B et TB

α) Résumons brièvement les commentaires formulés à propos des courbes M(e/a) représentées sur la fig. (22) :

- la non-incidence des structures sur les propriétés magnétiques des borures est un premier fait en faveur de l'existence d'un "modèle collectif" de ferromagnétisme dans ces composés, le bore étant simplement un atome interstitiel dans la structure métallique.

- la similitude des graphiques représentant la variation de l'aimantation à saturation avec la densité électronique du métal dans les alliages métalliques et leurs borures T_2B et TB, suggère de décrire la structure électronique des borures par des modèles de bandes analogues à ceux déjà établis pour les alliages magnétiques.

- le remplissage de la bande 3d augmente avec la concentration en bore dans chaque système de borure à raison de 1,7 électrons pour un atome de bore.

β) L'analogie entre les variations des moments avec e/a dans les borures T_2B et TB et dans les alliages des métaux purs se retrouve entre les variations du coefficient électronique

γ avec e/a pour la fin des trois séries.

Comparons en particulier le comportement de γ dans les trois systèmes : Ni-Cu, $(Fe_{0,15}Co_{0,85})_2B$-Ni_2B et FeB-CoB. Dans ces trois systèmes γ diminue en fonction de la concentration e/a, jusqu'à des valeurs très faibles pour Cu (= 0,70 $mJ/(°K)^2$mole), Ni_2B (= 1,99 $mJ/(°K)^2$ mole de métal) et CoB (= 0,66 $mJ/(°K)^2$ mole de métal) si l'on exclut la présence d'un pic, dont la signification sera discutée au paragraphe B. Dans les mêmes domaines de concentration, les moments décroissent linéairement et s'annulent aux environs de $Ni_{0,46}Co_{0,54}$, $(Co_{0,50}Ni_{0,50})_2B$ et $(Fe_{0,10}Co_{0,90})B$.

Comme cela a déjà été rappelé, les électrons 3d sont répartis entre deux demi-bandes : une bande à spins ↑ et une bande à spin ↓, étroites en énergie, découplées par l'énergie d'échange et dont la différence de population correspond approximativement au moment ferromagnétique de l'alliage. Si l'on considère les bandes comme rigides, les variations respectives des moments M et des coefficients γ pour la fin des séries envisagées correspondent à un remplissage progressif de la demi-bande à spin ↓ par les électrons supplémentaires dus à l'augmentation de e/a. La demi-bande à spin ↑ est entièrement remplie. Nous retrouvons ainsi l'allure de la fin de bande de T pour T_2B et TB, moyennant un décalage visible sur la fig. (23) vers les faibles valeurs de e/a. Ceci démontre qu'en présence du bore a lieu un <u>transfert d'électrons à la bande d du métal de transition</u> ; ce transfert qui est approximativement constant est d'environ 1,5 à 1,7 électrons pour un atome de bore.

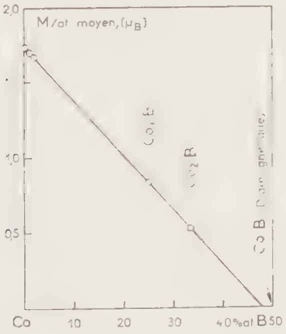
b) <u>Analogies entre les séries T_2B et TB</u>

Le décalage régulier des fins de bandes que l'on observe en passant de T à T_2B et à TB ne se retrouve pas pour l'ensemble des trois séries. Il faut noter à ce propos que, dans le cas des Cr-Fe, l'écart de valence entre les constituants est égal à deux et, de ce fait, l'approximation des bandes rigides peut ne plus suffire. Citons également la valeur de 12 $mJ/(°K)^2$ mole pour γ

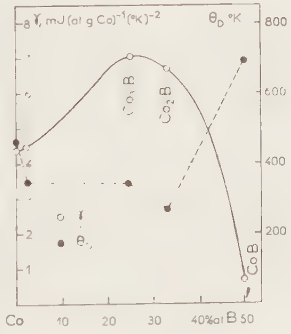
de Mnα, à comparer à celle du $Cr_{0,50}Fe_{0,50}$ de même e/a d'environ 5 mJ/(°K)^2 mole. Des effets de structure cristallographiques peuvent intervenir. Par contre le parallélisme entre les courbes de γ en fonction de e/a pour T_2B et TB est valable sur toute l'étendue de ces séries. Cela peut être lié au fait que chaque série T_2B et TB est isomorphe et que, de plus, l'environnement atomique est comparable pour les deux séries, alors qu'il l'est beaucoup moins par rapport à la série T. La comparaison des courbes γ en fonction de e/a pour T_2B et TB met en lumière un décalage régulier d'environ 1,5 électrons par atome de bore. Ainsi se trouve confirmé le <u>transfert d'électrons à la bande d du métal de transition pour l'ensemble des borures T_2B et TB</u>.

4. <u>Vérification des hypothèses de transfert à partir de l'étude de l'influence sur γ de la variation de la concentration en bore dans un métal</u>

La fig. (24) représente côte à côte la variation du moment magnétique et du coefficient γ en fonction de la concentration en bore dissous dans le cobalt.



<u>Fig. 24 (a)</u>



<u>Fig. 24 (b)</u>

Le moment décroît linéairement avec la concentration en bore et s'annule au voisinage de CoB, quant à γ il augmente avant de décroître jusqu'à une valeur très faible pour CoB. En passant pro-

gressivement de Co, dont le moment magnétique est de $1,73\mu_B$ et le coefficient γ de 4,38 mJ/(°K)^2 mole, à CoB, qui est diamagnétique avec un coefficient γ de 0,66 mJ/(°K)^2 mole de métal, on décrit le remplissage de la bande $d_\downarrow$ du cobalt supposée rigide si l'on néglige les effets de structure cristallographique peu importants d'après la linéarité de la variation des moments. Il y a transfert d'électrons à la bande $d_\downarrow$ du cobalt en fonction de la concentration en bore : environ 1,7 électrons pour un atome de bore.

Dans le cas des borures de manganèse, si l'on compare le moment du manganèse, qui est d'environ $3,5\mu_B$ dans de nombreux alliages ($MnAlCu_2$...), à celui de MnB : $1,9\mu_B$ et à celui de MnB_2 : $0,25\mu_B$, on constate une diminution du moment du manganèse d'environ $1,7\mu_B$ par atome de bore ajouté, ce qui correspond au remplissage d'une même demi-bande 3d par 1,7 électrons. Cette décroissance du moment s'accompagne d'une décroissance du coefficient γ passant successivement de 12,0 mJ/(°K)^2 mole pour Mnα à 5,48 mJ/(°K)^2 at.g de métal pour MnB et à 2,80 mJ/(°K)^2 at.g de métal pour MnB_2. Là encore, il y a confirmation d'un transfert d'électrons dans ces composés.

Il semble que, dans ces deux cas, l'influence du changement de structure, ainsi que la différence de charge électronique entre les deux constituants soit moins importante que l'on pourrait s'y attendre et que l'hypothèse d'une bande d rigide reste valable.

5. Remarques sur la structure électronique de T_2B et TB

a) Principales caractéristiques de la fig. (23)

Pour les composés ou solutions solides ayant un comportement magnétique bien défini (ferromagnétique ou paramagnétique dans notre cas), la variation de γ en fonction de e/a décrit l'allure de la structure de bande de T_2B et TB ; c'est pourquoi, il est intéressant d'analyser plus en détail la

fig. (23). On peut caractériser la fig. (23) de la manière suivante :

- pour les valeurs de e/a correspondant à des composés ferromagnétiques les valeurs de γ sont de l'ordre de grandeur de celles des métaux de transition avec toutefois une valeur minimum très marquée et un pic de moyenne importance.

- des pics "anormaux" séparant cette région de celles correspondant à des composés paramagnétiques.

- pour la fin des bandes, γ décroît jusqu'à des valeurs très faibles.

- même variation de γ (e/a) dans les deux séries.

- un détail de la figure retient tout particulièrement l'attention : dans la région centrale de chaque série, le minimum correspondant à Fe_2B et $(Mn_{0,70}Fe_{0,30})B$ correspond approximativement au maximum de la courbe des moments en fonction de e/a, comme c'est le cas pour $Fe_{0,70}Co_{0,30}$ dans la série des métaux de transition.

b) Ferromagnétisme faible et ferromagnétisme fort

Pour comprendre le lien entre minima de coefficient γ et maxima de moment magnétique, il faut rappeler quelques notions liées à la condition de ferromagnétisme de STONER $(n(E_F).\overline{U}_{eff} > 1)$.

- Dans le cas où les deux demi-bandes d avec des spins de directions opposées sont partiellement pleines, on parle de ferromagnétisme faible.

- Dans le cas où le niveau de Fermi de la demi-bande d partiellement pleine est au-dessus du sommet de l'autre demi-bande, on parle de ferromagnétisme fort.

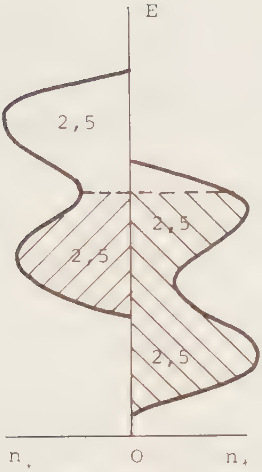


Fig. (25) a

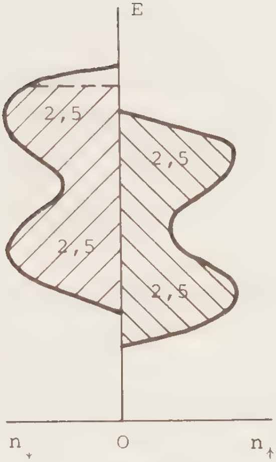


Fig. (25) b

Le choix entre ces deux types de ferromagnétisme dépend de la forme de n(E) de la bande d, de son remplissage et de l'importance des effets de corrélation $\bar{U}_{eff}$ (FRIEDEL 1967).

c) Séparation entre ferromagnétisme faible et ferromagnétisme fort dans le cas des alliages à structure cube centré

Voyons comment intervient cette distinction entre ferromagnétisme faible et ferromagnétisme fort dans le cas particulier de la structure cube centré, dont la bande d est bien séparée en deux sous-bandes. On peut s'attendre à un ferromagnétisme fort lorsqu'il y a moins de 2,5 trous dans la sous-bande supérieure mais à un ferromagnétisme faible lorsque le nombre de trous est supérieur à 2,5. Comme les deux sous-bandes sont très bien séparées, on peut espérer, à partir de la condition $n(E_F) > \frac{1}{\bar{U}_{eff}}$, que la sous-bande supérieure soit complètement vide avant que la sous-bande inférieure ne commence à se vider de façon appréciable. Ceci explique quantitativement la courbe de Slater Pauling des moments magnétiques moyens M des

métaux et alliages ferromagnétiques en fonction de leur nombre atomique moyen e/a, c'est-à-dire du nombre d'électrons d. Le pic de M (e/a) sépare les ferromagnétiques faibles des ferromagnétiques forts, et sa valeur est voisine de $2{,}5\mu_B$ ($M = 2{,}45\mu_B$ pour $Fe_{0,72}Co_{0,28}$). De nombreuses propriétés magnétiques et électriques d'impuretés dans les métaux de transition confirment cette distinction entre ferromagnétisme faible et ferromagnétisme fort.

d) Séparation entre ferromagnétisme faible et ferromagnétisme fort dans le cas de T_2B et TB

Si le maximum de la courbe de Slater-Pauling correspond à la sous-bande supérieure ($d_\downarrow$) vide, la sous-bande inférieure ($d_\uparrow$) étant pleine, la fig. (25) montre que, dans le cas d'une structure cube centré, il faut s'attendre à un minimum de densité d'états au niveau de Fermi. On retrouve dans le cas des séries T_2B et TB la correspondance entre pic de Slater-Pauling et minimum de densité d'états marquant la séparation entre ferromagnétisme faible et ferromagnétisme fort. Le modèle des bandes rigides, bien que n'étant qu'une première approximation, permet donc de tirer d'intéressantes conclusions quant à la structure électronique des borures T_2B et TB.

B. PHENOMENES DE TRANSITION DU FERROMAGNETISME AU PARAMAGNETISME

La chaleur spécifique à basse température des alliages au voisinage de la concentration critique du ferromagnétisme se caractérise par :

- des chaleurs spécifiques électroniques dépendant fortement de la concentration,
- des anomalies dues à la présence de termes additionnels dans l'expression de la chaleur spécifique.

La composition de certains des borures étudiés correspondant à un passage du ferromagnétisme au paramagnétisme, nous nous sommes trouvé confrontés avec ce problème de transition.

Les données expérimentales de ces borures mettent en évidence des pics "anormaux" de chaleur spécifique électronique ainsi qu'une courbure à basse température dans la représentation C/T en fonction de T^2. La chaleur spécifique s'écrit :

$$C = A(T) + \gamma T + \beta T^3 \qquad (18)$$

où A(T) représente le terme additionnel responsable de l'anomalie enregistrée à basse température.

L'origine du comportement "anormal" des alliages au voisinage de la concentration critique de ferromagnétisme a donné lieu à deux théories :

- la première est reliée aux effets de superparamagnétisme dus à des amas ou "clusters" atomiques ou à des fluctuations dans la composition.

- la seconde relie A(T) aux effets du problème à N corps intervenant dans les interactions entre électrons et ondes de spin (magnon) ou fluctuations persistantes de spins (paramagnon).

Nous rappelons l'essentiel de ces deux approches du problème avant de leur comparer les résultats expérimentaux.

1. <u>Effets de superparamagnétisme</u>

SCHRÖDER (1961) et LIVINGSTONE et BEAN (1961) puis HAHN et WOHLFARTH (1968) expliquent l'anomalie de chaleur spécifique dans un modèle de superparamagnétisme. Dans le modèle le plus simple, sont considérées de petites particules ferromagnétiques homogènes dont les vecteurs d'aimantation fluctuent thermiquement avec un temps de relaxation caractéristique déterminé par le volume de la particule, l'énergie d'anisotropie, la valeur d'un champ magnétique appliqué et la température. Ces particules sont distribuées dans une matrice non magnétique. D'après HAHN et WOHLFARTH, cette théorie peut se généraliser et ces auteurs citent le cas des alliages Ni-Rh au voisinage de la con-

centration critique en supposant la présence de petites régions riches en Ni, ceci pour des raisons statistiques, dans une matrice riche en Rh. Reprenons ici, le calcul de A(T) de la chaleur spécifique de particules superparamagnétiques.

$$\left.\begin{aligned} A(T) &= \frac{\partial}{\partial T}\left[kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T}\right] \\ \text{où } Z &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \;\; \exp \; - E_A(\phi,\theta)/kT \; d\theta \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

L'expression A(T) se rapporte à la chaleur spécifique d'une particule, Z est la fonction de partition et $E_A(\phi,\theta)$ est l'énergie d'anisotropie fonction de la direction (ϕ,θ) de l'aimantation. Pour la suite du calcul, on définit deux températures caractéristiques T_A et t_A telles que :

$$kT_A = E_A^O \; ; \; t_A = T_A/S \qquad (20)$$

où S désigne la valeur du spin.
Ici E_A est une mesure de l'énergie d'anisotropie, définie par $E_A^O = \bar{E} - E_O$, où E_O est l'énergie de l'état fondamental en mécanique quantique et $\bar{E}$ défini par :

$$\bar{E} = (2S + 1)^{-1} \sum_{i=1}^{2S+1} E_i \qquad (21)$$

est l'énergie d'anisotropie moyenne, E_i étant les valeurs propres de l'hamiltonien d'anisotropie. Pour une anisotropie positive et uniaxiale : $E_A^O = \frac{2}{3}$ vK où K est la première constante d'anisotropie et V le volume de la particule. Dans les problèmes pratiques, $S \gg 1$, c'est-à-dire $T_A \gg t_A$.

Trois domaines de température sont à considérer :

a) <u>$T < t_A$</u>

Dans ce cas, A(T) s'annule exponentiellement lorsque T tend vers zéro. Le théorème de Nernst est donc respecté.

b) $t_A << T << T_A$

Dans ce cas, l'approche classique est valable et l'utilisation des expressions (19) et (20) pour une anisotropie uniaxiale et une constante K positive donne

$$\left.\begin{aligned} A(T)/Nk &= \frac{1}{2} - (e^{\beta}/4I)(1-2\beta + e^{\beta}/I) \\ \text{où } I &= \int_0^1 e^{\beta t^2}\, dt, \quad \beta = \frac{3}{2}\,(T_A/T) \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

avec N comme nombre d'amas. Dans la limite de $T << T_A$ l'expression (22) devient

$$\frac{A(T)}{Nk} = 1 + \alpha \frac{T}{T_A} + O\left(\frac{T}{T_A}\right)^2 \qquad (23)$$

où α est un facteur numérique dépendant du type d'anisotropie ; pour une énergie d'anisotropie positive et uniaxiale, $\alpha = \frac{2}{3}$. La relation (23) donne une valeur constante pour A(T) reliée au nombre d'amas. Les termes suivants de l'expression (23) sont également intéressants, en particulier le terme linéaire qui s'ajoute à la chaleur spécifique électronique.

c) $T >> T_A$

D'après (22) on remarque que A(T) s'écrit :

$$\frac{A(T)}{Nk} = \frac{1}{5}\left(\frac{T_A}{T}\right)^2 \qquad (24)$$

HAHN et WOHLFARTH ont appliqué ce modèle aux résultats expérimentaux de BÜCHER et al. sur les Ni-Rh. Ils constatent que si le terme constant de l'expression (23) décrit bien la courbure à basse température dans la représentation C/T en fonction de T^2, la contribution linéaire "anormale" est faible, de l'ordre de 1% de la valeur mesurée pour T_A = 40°K et $\alpha \sim 1$. Ils remarquent à ce propos que l'on ne peut exclure le cas où t_A serait compris dans le domaine étudié (quelques degrés Kelvin)

au moins pour une fraction des amas. Dans ce cas, la contribution des amas à la chaleur spécifique n'est plus une constante mais une fonction de chaleur spécifique d'Einstein, t_A désignant la température caractéristique d'Einstein. Les données expérimentales analysées avec la formule (23) ne mesureront plus exactement le nombre N d'amas, mais uniquement un ordre de grandeur de N, tandis qu'une partie de la contribution magnétique sera incorporée dans γ et β, γ étant augmenté et β diminué.

Il semble qu'une explication qualitative soit possible à partir des remarques précédentes ; par contre, une estimation quantitative de la contribution superparamagnétique à γ est actuellement impossible.

2. Effets de la persistance de fluctuations de spin

La persistance de fluctuations de spin dans le cas d'alliages correspondant à une concentration critique de ferromagnétisme a donné lieu à plusieurs travaux théoriques récents. Ces travaux analysent le comportement "anormal" de la chaleur spécifique à basse température à l'aide d'interactions entre les fluctuations de spin (paramagnons) et les électrons d. DONIACH et ENGELSBERG (1966), ainsi que BERK et SCHRIEFFER (1966) considèrent le cas d'un métal ; le cas d'alliages dilués est traité par LEDERER et MILLS (1968), CHOUTEAU et al. (1968) et GAUTIER (1968).

Le calcul de DONIACH et ENGELSBERG qui montre le rôle du couplage entre les fluctuations de spin persistantes et les excitations à un électron de basses énergies est long et complexe, c'est pourquoi nous ne résumerons ici le processus de calcul que très schématiquement (voir HAHN et WOHLFARTH). Le modèle d'interactions à courte distance du magnétisme des métaux de transition est utilisé dans le développement de ce calcul. L'hamiltonien contient un terme à une particule

$$H_{sp} = \sum_{\underset{\sim}{k}\sigma} \varepsilon_{\underset{\sim}{k}} \, a^{*}_{\underset{\sim}{k}\sigma} \, a_{\underset{\sim}{k}\sigma} \qquad (25)$$

où $\varepsilon_{\underset{\sim}{k}}$ est l'énergie d'une particule, σ un opérateur de spin et

les a des opérateurs de création et de destruction. Il contient également un terme d'interaction

$$H_{int} = \frac{1}{2}\frac{I}{N} \sum_{\underset{\sim}{q}\,\underset{\sim}{k}\,\underset{\sim}{k}'\sigma\sigma'} a^{*}_{\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q}\sigma}\, a^{*}_{\underset{\sim}{k}'-q\sigma'}\, a_{\underset{\sim}{k}'\sigma'}\, a_{\underset{\sim}{k}\sigma} \qquad (26)$$

où I désigne l'énergie d'interaction effective et N le nombre d'atomes. La susceptibilité dynamique correspondante dans l'approximation des phases aléatoires est donnée par

$$\chi(\underset{\sim}{q},\omega) = \chi^{O}(\underset{\sim}{q},\omega) \Big/ \left\{ 1 - I\,\chi^{O}(\underset{\sim}{q},\omega) \right\} \qquad (27)$$

$$\chi^{O}(\underset{\sim}{q},\omega) = \sum_{k} (f_{\underset{\sim}{k}} - f_{\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q}})(E_{\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q}} - \varepsilon_{\underset{\sim}{k}} - \hbar\omega - i\delta)^{-1} \qquad (28)$$

où les $f_{\underset{\sim}{k}}$ sont les fonctions de Fermi et δ une constante positive. Le terme H_{int} peut s'écrire sous la forme

$$\frac{1}{2}\frac{I}{N} \sum_{\underset{\sim}{k}\,\underset{\sim}{q}} a^{*}_{\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q}\downarrow}\, a_{\underset{\sim}{k}\uparrow}\, \sigma_{-\underset{\sim}{q}}^{(\pm)}$$

où $\sigma_{\underset{\sim}{q}}^{(+)}$ sont les opérateurs de fluctuations de densité de spin. Les éléments de la matrice de diffusion des électrons par les paramagnons correspondent à la transition de $\underset{\sim}{k}$ à $\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q}$.

Il est alors possible de calculer l'énergie libre et par conséquent la chaleur spécifique. Ecrivons l'expression complète à laquelle arrivent DONIACH et ENGELSBERG pour l'augmentation de la chaleur spécifique électronique C_{v_O} par les effets de fluctuations de spin :

$$\frac{C_v}{C_{v_O}} = \frac{m^*}{m} + \frac{6}{5}\pi^2 \frac{\bar{I}^2}{K_O^2} \left(\frac{T}{\bar{T}_F}\right)^2 \left\{ \log\left(\frac{T}{\bar{T}_F}\right) - \left(\frac{1}{3} + \log \bar{p}_1\right) \right\} \qquad (30)$$

$$k_B \bar{T}_F = 4\, \varepsilon_F\, K_O^2 / \pi \bar{I}$$

$C_{v_O} = \frac{2}{3} \pi^2 N(O) k_B^2 T$

m^* masse effective

$\bar{p}_1$ moment de coupure

$\bar{T}_F$ température caractéristique des fluctuations de spin

$\bar{I} = I\ N(O)$

$N(O)$ = densité d'états

$K_O^2 = (1-\bar{I})$

C'est donc la correction de masse effective qui traduit le phénomène physique de longue portée des fluctuations de spin d'un spectre à une particule lorsque l'on approche de l'instabilité ferromagnétique. Lorsque le facteur d'augmentation de STONER $(1-\bar{I})^{-1}$ devient important, la masse effective des électrons de conduction sera également augmentée par un facteur proportionnel à $- \text{Log}\ (1-\bar{I})$; ce changement dans la masse effective donne naissance à un accroissement correspondant du terme linéaire de chaleur spécifique. On remarque également une contribution additionnelle en $T^3\ \text{Log}(T / \bar{T}_T)$ de même qu'un terme en T^3.

3. Borures correspondant à une transition du ferromagnétisme au paramagnétisme

Nous nous proposons de confronter nos résultats expérimentaux avec les expressions théoriques précédentes. Pour ce faire, la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température est analysée à partir des équations :

$$\text{(i)} \quad C = A + \gamma T + \beta T^3$$

$$\text{(ii)} \quad C = \gamma' T + \beta' T^3 + \delta T^3 \log T$$

L'analyse par méthode des moindres carrés a porté essentiellement sur les systèmes Co_2B-Ni_2B et FeB-CoB, présentant une concentration critique. Nous disposons de moins de résultats pour

les systèmes Mn_2B-Fe_2B et CrB-MnB.

Les tableaux XI et XVI résument l'analyse numérique pour Co_2B-Ni_2B et FeB-CoB.

On constate que :

- dans l'ensemble, les écarts quadratiques moyens e.q.m. sur la chaleur spécifique sont légèrement plus petits pour (i) que pour (ii).

- les coefficients des termes linéaires en T sont très importants et du même ordre de grandeur pour (i) et (ii) au voisinage de la concentration critique.

- les coefficients des termes en T^3 correspondent à des températures de Debye habituelles pour les métaux dans l'analyse avec (i),tandis que pour (ii) ces coefficients sont négatifs.

Il semble difficile de trancher entre les deux expressions (i) et (ii) en se basant uniquement sur l'analyse numérique de nos résultats, mais on peut faire quelques remarques sur les deux interprétations :

(i) - L'introduction d'un terme constant dans l'expression usuelle de chaleur spécifique rend compte de façon satisfaisante de l'anomalie de basse température dans la représentation C/T en fonction de T^2. La présence d'amas ferromagnétiques de Co_2B (respectivement FeB) dus à la fabrication est possible et difficilement détectable par RX. Les températures de Debye sont d'un ordre de grandeur courant dans ce type de composés. Enfin la présence d'un terme linéaire augmenté, prévu par la théorie du superparamagnétisme, se vérifie. Il apparaît, par contre, que, si la température caractéristique T_A est nettement supérieure à 4,2°K, la contribution linéaire en T provoquée par les effets de superparamagnétisme est faible et ne rend pas compte quantitativement des pics de γ observés expérimentalement. D'après VAN ELST et al. (1962) un échantillon peut être considéré comme superparamagnétique si les courbes σ

en fonction de H_i/T se recouvrent pour diverses températures. Lors d'une étude antérieure (HERR, KUENTZLER et MEYER 1968) sur la structure électronique de Fe-Be, nous avons mis en évidence un terme linéaire de chaleur spécifique important pour la concentration critique de ferromagnétisme, sans que le critère de VAN ELST et al. soit vérifié (HERR 1970).

(ii) - L'introduction d'un terme en T^3 log T dû aux fluctuations de spin traduit assez bien l'anomalie de basse température, avec toutefois des écarts quadratiques moyens légèrement supérieurs à ceux enregistrés dans le cas précédent. La contribution négative en T^3, qui peut paraître surprenante si on l'attribue à la contribution de réseau, est plausible dans le cadre des effets de fluctuations de spin comme le montre l'expression (30). D'autre part, le rapport m^*/m de l'expression théorique (30) étant en général nettement supérieur à 1, il augmente de façon notable le coefficient γ proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi, comme le montre l'expérience.

Le choix de l'interprétation de nos résultats au voisinage de la concentration critique reste donc incertain, ce qui est le cas pour d'autres travaux expérimentaux du même type comme les alliages Ni-Cu et Ni-Rh qui sont interprétés de façon contradictoire d'une part, par BECK et al. (1969) et HAHN et WOHLFARTH (1968) à partir de l'hypothèse (i), et d'autre part, par BENNEMAN (1968) et BÜCHER et al. (1967) à partir de l'hypothèse (ii). Ce problème reste donc posé et nécessite une étude approfondie tant sur le plan expérimental que théorique. Nos résultats tendent à montrer qu'il s'agit d'un problème assez général qu'il faut s'attendre à retrouver dans de nombreux cas et mettent l'accent sur les risques d'interprétation erronnée des pics de coefficients γ dans l'étude de la structure électronique des alliages.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

L'étude, au moyen de mesures de chaleurs spécifiques entre 1,2 et 4,2°K, des semi-borures T_2B et des monoborures TB de la première série de transition, nous a permis d'établir les variations du coefficient γ de la chaleur spécifique électronique de ces composés en fonction du nombre e/a d'électrons par atome de métal de transition.

On constate que :

1. D'une manière générale, les borures T_2B et TB ont des valeurs de du même ordre de grandeur que celles des éléments métalliques dont ils dérivent ; ces valeurs varient d'une manière similaire dans les deux séries.

2. Les fins des séries se caractérisent par une diminution de γ, alors que les moments magnétiques décroissent vers zéro. Cette diminution est enregistrée pour des valeurs de e/a plus faibles dans le cas des borures que dans celui des métaux.

3. La correspondance entre minima de γ et maxima de moment magnétique retient l'attention.

4. Des maxima de coefficients γ sont observés aux concentrations en e/a où le ferromagnétisme apparaît et disparaît.

L'approximation des bandes rigides, servant de contexte théorique à l'étude de ces résultats, mène aux conclusions suivantes quant à la structure électronique des borures T_2B et TB :

1. La présence de bandes d joue un rôle essentiel dans ce type de composés ; les fins de séries se caractérisent par une demi-bande d pleine, la demi-bande de spin opposé étant seule incomplète.

2. La présence du bore s'accompagne d'un transfert d'environ 1,5 à 1,7 électrons par atome de bore à la bande d du métal de transition, en accord avec les conclusions déduites des mesures de moment.

3. Les minima de γ, qui correspondent aux maxima de moment, sont attribués au passage du ferromagnétisme faible au ferromagnétisme fort.

4. Les maxima des coefficients γ observés au voisinage des régions d'apparition et de disparition du ferromagnétisme sont des valeurs "augmentées" qui ne donnent pas la vraie densité d'états au niveau de Fermi. L'analyse numérique de nos résultats a été confrontée avec les modèles du superparamagnétisme d'îlots d'une part et d'interaction électron-fluctuations de spin d'autre part. Nous constatons des écarts quadratiques moyens plus faibles dans le cadre de la première interprétation ; il n'est toutefois pas possible de rejeter avec certitude la seconde.

CHAPITRE VII

APPENDICES

A. APPORTS CALORIFIQUES PARASITES

L'isolement de l'échantillon est assuré par une suspension de faible conductivité thermique et par le pompage de l'enceinte calorimétrique. Il reste pourtant des apports calorifiques parasites que nous allons passer en revue et dont nous évaluerons l'importance.

1. Puissance dissipée dans les connexions électriques

Il est courant de supposer que la moitié de la puissance dissipée dans les fils d'amené de courant va chauffer l'échantillon, tandis que l'autre moitié chauffe le bain. NEIGHBOR (1966) a repris ce problème et a démontré que le flux de chaleur provenant des fils s'écrit :

$$\frac{dQ}{dt} = S' \left\{ 1 + \left[R(O) - R(i) \right] / R(i) \right\} + \frac{1}{2} i^2 R(i)$$

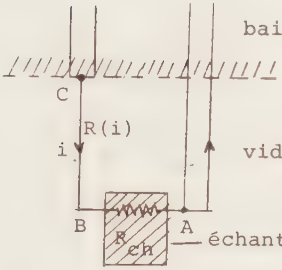
S' = flux de chaleur dû à la conduction thermique le long des fils, lorsque le courant de chauffage i est nul.

R(O) = résistance du fil pour un courant nul.

R(i) = résistance du fil lorsqu'un courant i le parcourt.

En général $\left[R(O)-R(i)\right] / R(i)$ est négligeable.

L'apport d'énergie par effet Joule dans les fils de conduction peut s'inclure dans la mesure de la puissance de l'élément chauffant en mesurant simplement le potentiel aux bornes de l'enroulement (AB) plus un fil (BC), le courant étant connu par ailleurs. Donnons un ordre de grandeur de la quantité $\frac{1}{2} i^2 R(i)$. Soit l = 15 cm la longueur, ϕ = 0,08 mm le diamètre et ρ = 40 μΩ.cm la résistivité d'un fil. Si le courant est 200 μA la puissance sera $P = 2,5.10^{-7}$ watts ; W = 2,5 ergs/s.



2. Conduction thermique le long des fils

Les relais thermiques rendent cette contribution faible, l'écart de température entre l'échantillon et les relais étant au maximum de 3°. En utilisant l'expression de flux de chaleur à travers un solide

$$Q_c = \lambda(T).A. \frac{\partial T}{\partial x}$$

on trouve $Q_c = 6.10^{-8}.\Delta T$ avec 5 fils de $\emptyset$ = 0,05 mm et 2 fils de $\emptyset$ = 0,08 mm de 15 cm de long. ($\bar{\lambda}$ = 0,006 $W.deg^{-1}.cm^{-1}$ pour la manganine).
Si $\Delta T = 3°$, on obtient $Q_c = 1,8.10^{-7}$ W ou 1,7 ergs/s. Les fils de suspension de nylon contribuent avec environ 1.10^{-8} ΔT watts.

3. Radiations optiques et moléculaires de la partie supérieure de l'appareil maintenue à la température de la pièce

Cette contribution est minimisée à l'aide des écrans fixés dans le tube de pompage. Evaluons l'importance de ce phénomène dans le cas d'un orifice hypothétique de 2 mm de diamètre à travers les écrans. S'il n'y a pas de réflexion :

$$Q_f(\text{max.}) = \sigma A(T^4_{\text{extérieur}} - T^4_{\text{échantillon}}) \simeq 1,35.10^{-3} \text{ watts}$$

ou $1,35.10^4$ ercgs/s.

Par contre, si l'on suppose que chaque quantum d'énergie radiée qui touche le tube ou les écrans est absorbé, on obtient :

$$Q_f(\text{min.}) \simeq 6{,}8.10^{-10} \text{ watts} \; ; \; W = 6{,}8.10^{-3} \text{ ergs/s.}$$

4. Effet thermique des vibrations

Cette source de chaleur devient importante, surtout au-dessous de 1°K. On estime l'apport de chaleur par vibrations à $0{,}5.10^{-7}$ watts ou 0,5 ergs/s.

5. Echange radiatif entre les échantillons et l'enceinte qui les entourent

Ce phénomène est négligeable à très basses températures. Si l'on se place dans le cas le plus défavorable, à savoir $T_{enceinte} = 1{,}2°K$ et $T_{échantillon} = 4{,}2°K$, avec $A = 400 \text{ cm}^2$, $\varepsilon_1 \simeq 0{,}03 \ll 1$ et $\varepsilon_2 \simeq 0{,}03 \ll 1$,

$$Q_r = A(T^4_{enceinte} - T^4_{échantillon}) \frac{0{,}03}{2} = 8.10^{-9} \text{ watts}$$

ou 0,08 ergs/s.

6. Puissance dissipée dans le thermomètre

Si l'on se place à la température de 2°K environ, on obtient pour un courant de mesure de 1,9μA dans une résistance de carbone de 2070Ω :

$$0{,}76.10^{-9} \text{ watts ou} \simeq 0{,}08 \text{ erg/s.}$$

D'après ce qui précède on peut faire une estimation des pertes et des apports thermiques S dans le cas d'un échantillon à une température donnée que nous supposerons égale à 1,2°K respectivement 4,2°K :

	T=1,2°K	T=4,2°K
- conduction thermique le long des fils de manganine	0	-1,7 ergs/s
- conduction thermique le long des fils de nylon	0	-1 ergs/s
- échange radiatif échantillon-enceinte	0	-0,08 ergs/s

	T=1,2°K	T=4,2°K
- radiations optiques et moléculaires	+0,0068 ergs/s	+0,0068 ergs/s
- effet thermique des vibrations	+0,5 ergs/s	+0,5 ergs/s
- puissance dissipée dans le thermomètre	+0,025 ergs/s	+0,36 ergs/s

Dans cet exemple l'échantillon reçoit dans le premier cas (T=1,2°K) un apport thermique de 0,53 ergs/s et subit une perte thermique de 1,91 ergs/s dans le second cas (T=4,2°K). Ceci est à comparer à la puissance fournie à l'échantillon lors d'une mesure qui est comprise entre 500 et 2000 ergs/s.

Indiquons l'une des méthodes utilisées pour déterminer expérimentalement l'apport parasite total :

On observe un réchauffement sur le même intervalle de température avec et sans puissance de chauffage P ($I_{ch}=0$) ; si t_1 et t_2 sont les temps nécessaires correspondant au même ΔT, alors

$$C = \Delta Q/\Delta T = (P+S)\ t_1/\Delta T = S\ t_2/\Delta T$$

où C est la capacité calorifique et S la chaleur parasite. Cette équation suffit pour déterminer S.

Généralement S reste constant à quelques centièmes d'ergs/s au moins une demi-heure. Pourtant, S dépend de la température de l'échantillon, comme nous l'avons remarqué précédemment, et décroît lorsque T croît, pour finalement devenir négatif aux environs de 1,7°K à cause de la chaleur par conduction du bain d'hélium à 1,2°K. Au-dessus de 1,7°K la pente enregistrée avant et après un point de mesure reste à peu près constante car si $|S|$ augmente, C augmente également d'où ΔT relativement constant durant un temps t déterminé.

C'est ainsi qu'il est possible de faire des mesures à 4,2°K et même plus, tout en maintenant le bain à 1,2°K, la pente parasite restant inférieure à 1% de la pente de chauffage.

B. PRECISION DES MESURES

1. Etalonnage

a) Erreurs sur la mesure de température

Elles proviennent des erreurs sur la mesure de pression:

- L'échelle de température d'He^4 de 1958 a une précision absolue de ± 2 mdeg. Il est possible d'autre part que les effets de Kapitza, déséquilibre de température entre un corps solide et l'hélium liquide, entraînent une erreur du même ordre.

- Les phénomènes de tension superficielle dans les deux branches du manomètre sont faibles pour des diamètres de 20 mm (table de J. KISTEMAKER) : si le ménisque est de 1 mm, la correction de capillarité est de 0,03 mm.

- Erreurs de lecture de la pression :

. Manomètre à mercure P (mm Hg) = H-h

$\Delta P = 2\Delta H$

Avec le cathétomètre on peut estimer ΔH à 0,01 mm près, d'où ΔP = 0,02 mm. Il faut tenir compte de la difficulté de la visée du ménisque malgré sa surface relativement plane qui entraîne une imprécision ΔP = 0,02 mm. En définitive on a :

$$\Delta P = 0{,}04 \text{ mm.}$$

. Manomètre à phtalate de butyle : $P = \frac{H-h}{d}$ où d est la densité relative du mercure et du phtalate de butyle.

$$P = \frac{2\Delta H}{d} + \frac{P}{d}\,\Delta d$$

L'erreur due à $P\frac{\Delta d}{d}$ est une erreur systématique. Nous avons d = 12,99 ± 0,02 d'où avec P < 60 mmHg, ΔP < 0,03 mmHg. Il en résulte $\frac{\Delta T}{T} < \pm\, 2.10^{-3}$.

Ceci est la cause directe des écarts entre les températures mesurées et les températures calculées par la formule d'interpolation.

b) Erreurs sur la mesure de résistance

Elles sont négligeables devant les précédentes ; en effet, les mesures électriques sont précises à mieux que 0,1%.

2. Erreurs sur la mesure de chaleur spécifique

a) Erreurs sur la mesure de C

Pour estimer l'erreur probable dans la détermination de la chaleur spécifique à une température T, il faut considérer :

- l'énergie fournie à l'échantillon
- l'accroissement de la température de l'échantillon
- la valeur moyenne de la température.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = U_{ch} . I_{ch} . t . \frac{1}{T_f - T_i}$$

Le courant de chauffage I_{ch} est connu en mesurant la tension aux bornes de la résistance étalon :

$$I_{ch} = \frac{U_{et}}{R_{et}}$$

d'où
$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta R_{et}}{R_{et}} + 2 \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta (T_f - T_i)}{T_f - T_i}$$

Passons en revue ces différents termes

- $\frac{\Delta R_{et}}{R_{et}} < 10^{-4}$ (d'après fabricant)

- $\frac{\Delta U}{U} < 5\ 10^{-4}$ compte tenu des performances du voltmètre digital utilisé pour cette mesure.

- l'erreur pouvant provenir de l'énergie dissipée dans les fils reliant la résistance de chauffage au bain d'hélium est rendue négligeable par l'utilisation de la méthode décrite en VII. A. 1. De plus la résistance de ces fils est inférieure à 1/100 de la valeur de la résistance de chauffage.

- $\frac{\Delta t}{t} < 10^{-4}$, la durée de chauffage, mesurée à l'aide du chronomètre électronique étant de l'ordre de 30 secondes.

- $\frac{\Delta (T_f - T_i)}{T_f - T_i}$, l'erreur sur $T_f - T_i$ provient de l'erreur sur le calcul de cette différence.

b) Erreurs dans le calcul de C

- Erreur sur (T_f-T_i). Nous avons vu qu'à partir des points d'étalonnage on obtenait à l'aide d'un ordinateur la loi R(T) la plus probable. Les valeurs R_i et R_f correspondant aux températures T_i et T_f sont mesurées graphiquement sur les courbes d'échauffement.

$$R_i = (U_O+SE.Xi)\,\frac{1}{I} \quad \text{avec } SE = \frac{v}{\lambda}$$

$$R_f = (U_O-SE.Xi)\,\frac{1}{I}$$

$$\frac{\Delta(R_f-R_i)}{R_f-R_i} = 2\,\frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{2\Delta X}{X} + \frac{\Delta I}{I} + 2\,\frac{\Delta v}{v}$$

où λ et X sont des longueurs d'environ 200 et 100 mm. Il est possible d'apprécier à 0,5 mm près, d'où $2\,\frac{\Delta\lambda}{\lambda} + 2\,\frac{\Delta X}{X} < 1,5.10^{-2}$
Les termes $\frac{\Delta I}{I}$ et $\frac{\Delta v}{v}$ sont négligeables devant les précédents.

Aux précédentes erreurs aléatoires sur C viennent s'ajouter différentes erreurs systématiques.

- La masse de l'échantillon est connue à 10^{-4} g près, l'erreur qui en résulte pour C est donc négligeable.

- Erreur sur la correction du porte-échantillon. Dans les cas les plus défavorables, c'est-à-dire pour les composés de faible chaleur spécifique, la capacité calorifique du porte-échantillon et de ses accessoires représente au plus 20% de celle de l'échantillon. Dans la majorité des cas, c'est à environ 5% que se réduit la contribution du porte-échantillon. L'incertitude sur la capacité calorifique de ce dernier étant au plus de quelques %, l'erreur se répercutant sur C n'est donc que d'environ 0,1%.

- L'erreur due à l'utilisation de quotients de différence finie $C^*(T_m)=\Delta Q/\Delta T$ pour l'intervalle de température $T_m - \frac{1}{2}\,\Delta T$ à $T_m + \frac{1}{2}\,\Delta T$ est

$$E(T) = \frac{C^*(T_m)-C(T_m)}{C(T_m)}$$

La <u>vraie</u> chaleur spécifique C(T) est telle que :

$$\Delta Q = \int_{T - \frac{1}{2}\Delta T}^{T + \frac{1}{2}\Delta T} C(T)dT = \int_{-\frac{1}{2}\Delta T}^{+\frac{1}{2}\Delta T} C(T+\varepsilon)d\varepsilon$$

qui montre que C^* est la moyenne de C sur l'intervalle ΔT. En général la fonction C(T) possède une courbure et par conséquent C^* et C ne sont pas égaux. Pour calculer l'erreur, développons C en série

$$C(T+\varepsilon) = C_0 + \varepsilon\ C_1 + \frac{1}{2}\ \varepsilon^2\ C_2 + \frac{1}{6}\ \varepsilon^3\ C_3 + \ldots + \frac{1}{N!}\ \varepsilon^N\ C_N$$

où C_N est la $N^{\text{ème}}$ dérivée de C au point T. Si l'on remplace $C(T+\varepsilon)$ dans l'expression ΔQ par ce développement, on trouve

$$\Delta Q = C_0\ \Delta T + \frac{1}{24}\ C_2(\Delta T)^3 + \frac{1}{1920}\ C_4(\Delta T)^4 + \ldots$$

Divisons par ΔT et utilisons l'égalité $C(T) = C_0$:

$$C^*(T) - C(T) = \frac{1}{24}\ C_2(\Delta T)^2 + \frac{1}{1920}\ C_4(\Delta T)^4 + \ldots$$

Pour des fonctions C(T) et des valeurs de ΔT raisonnables on peut ne conserver que le premier terme dans l'expression précédente. L'erreur fractionnelle s'écrit alors :

$$E(T) = \frac{1}{24}\ (\frac{C_2}{C})(\Delta T)^2$$

Dans le cas d'une mesure de chaleur spécifique à contribution de réseau prédominante du type βT^3, on obtient

$$E(T) \simeq \frac{1}{4}\ (\frac{\Delta T}{T_m})^2 \quad .$$

En fait cette dernière expression est minorée dans le cas d'un métal dont la chaleur spécifique peut être représentée par la somme d'un terme linéaire en température et d'un terme cubique en température. En conséquence l'erreur est inférieure à 0,05% si le rapport $\Delta T/T_m$ est maintenu inférieur à 5/100, ce qui est notre cas.

L'analyse des différentes erreurs attachées à la valeur d'un point de chaleur spécifique conduit finalement à ne retenir que les deux suivants :

- la première $\frac{\Delta T}{T} < \pm 10^{-3}$, qui a pour origine l'imprécision des étalonnages,

- la seconde $\frac{\Delta C}{C} \simeq \pm 10^{-2}$, qui provient du dépouillement graphique des courbes d'échauffement. Cette erreur, qui est de loin la plus importante, peut être très probablement réduite par une modification du principe de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

AHLERS G. (1966),Rev. Sci. Instr. 37, 477.

ARONSSON B. (1960), Ark. f. Kemi 16, 379.

ASDENTE F. et FRIEDEL J. (1961), Phys. Rev. 124, 384.

ASDENTF F. et FRIEDEL J. (1962), Phys. Rev. 126, 2262.

BELDING E.F. (1959), Phil. Mag. 4, 1145.

BENNEMAN K.H. (1968), Phys. Rev. 167, 564.

BERK N.F. et SCHRIEFFER J.R. (1966), Phys. Rev. Lett. 17, 433.

BERMAN R. (1954), Rev. Sci. Instr. 25, 94.

BERMAN R. (1956), J. Appl. Phys. 27, 318.

BERTAUX F. et BLUM P. (1953), Compt. Rend. 236, 1055.

BILZ H. (1958), Zeitschrift für Physik 153, 338.

BRINKMAN W.F., BUCHER E., WILLIAMS H.J. et MAITA J.P. (1968), J. Appl. Phys. 39, 547.

BUCHER E., BRINKMAN W.E., MAITA J.P. et WILLIAMS H.J. (1967), Phys. Rev. Lett. 18, 1125.

CADEVILLE M.C. et MEYER A.J.P. (1962), Compt. Rend. 255, 3391.

CADEVILLE M.C. (1965), Thèse.

CHENG C.H., WEI C.T. et BECK P.A. (1960), Phys. Rev. 120, 426.

CHOUTEAU G., FOURNEAUX R., TOURNIER R. et LEDERER P. (1968), Phys. Rev. Lett. 21, 1082.

COCHRAN J.F., SCHIFFMAN C.A. et NEIGHBOR J.E. (1966), Rev. Sci. Instr. 37, 499.

COSTA P. (1965), Colloque international sur les dérivés semi-métalliques, Orsay.

DEMPSEY E. (1963), Phil. Mag. 8, 285.

DIXON M., HOARE F.E., HOLDEN T.M. et MOODY D.E. (1965), Proc. Roy. Soc. A 285, 561.

DIXON M., HOARE F.E. et HOLDEN T.M. (1968), Proc. Roy. Soc. A 303, 339.

DONIACH S. et ENGELSBERG S. (1966), Phys. Rev. Lett. 17, 433.

FRIEDEL J. (1958), Nuovo Cim. Suppl. 7, 287.

FRIEDEL J. (1962), J. Phys. Rad. 23, 501.

FRIEDEL J. (1967), Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course XXXVII, Academic Press, New-York et Londres.

FRIEDEL J. (1969), The Physics of Metals, ed. Ziman, Cambridge Press.

GAUTIER F. (1968), Z. f. angew. Physik 24, 289.

GUPTA K.P., CHENG C.H. et BECK P.A. (1964), Phys. Rev. 133, 203.

HÄGG G. (1921), Z. Phys. Chem. B 6, 221.

HÄGG G. et KIESSLING R. (1952/53), J. Inst. Met. 81, 57.

HAHN A. et WOHLFARTH E.P. (1968), Phys. Acta 41, 857.

HEINIGER F., BUCHER E. et MULLER J. (1966), Phys. Kondens Materie 5, 243.

HERR A., KUENTZLER R. et MEYER A.J.P. (1969), J. Appl. Phys. 40, 1375.

HERR A. (1970), Thèse.

HOARE F.E., ZIMMERMAN J.E. (1959), Rev. Sci. Instr. 30, 184.

HOARE F.E., JACKSON L.C. et KURTI N. (1961), Experimental Cryophysics, London Butterworths.

ISAACS L.L. et MASSALSKI T.B. (1965), Phys. Rev. 138, A 134.

KIESSLING R. (1950), Acta Chem. Scand. 4, 209.

KNEIP G.D., BETTERTON J.O. et SCARBROUGH J.O. (1963), Phys. Rev. 130, 1687.

KUENTZLER R. (1967), Thèse 3° cycle.

KUENTZLER R. et MEYER A.J.P. (1968), Compt. Rend. 266, 755.

KUENTZLER R. (1968), Compt. Rend. 266, 1099.

KUENTZLER R. (1969), Fifteenth Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Philadelphia, J. Appl. Phys. Mars (1970)

KUENTZLER R. (1970), Compt. Rend. 270, 197.

LEDERER P. et MILLS D.L. (1968), Phys. Rev. 165, 837.

LIVINGSTON J.D. et BEAN C.P. (1961), J. Appl. Phys. 32, 1964.

LUNDQUIST N. et MYERS H.P. (1961), Ark. Fys. 20, 463.

LUNDQUIST N., MYERS H.P. et WESTIN R. (1962), Phil. Mag. 7, 1187.

MONTGOMERY H. (1965), Cryogenics 5, 229.

MOODY D.E. et RHODES P. (1963), Cryogenics 3, 77.

MOTT N.F. et JONES H. (1936), The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Clarendon Press, Oxford.

MOTT N.F. (1964), Adv. Phys. 13, 325.

MUELLER F.M. (1967), Phys. Rev. 153, 659.

NEIGHBOR J.E. (1966), Rev. Sci. Instr. 37, 497.

OSBORNE D.W., FLOTOW H.E. et SCHREINER F. (1967), Rev. Sci. Instr. 38, 159.

RAFALOWICZ J. et SUJACK B. (1964), Acta Phys. Polonica 25, 193.

RAYNE J.A. (1956), Australian J. Phys. 9, 189.

RHODES P. et WOHLFARTH E.P. (1963), Proc. Roy. Soc. 273, 247.

ROBERTS T.R. et SYDORIAK S.G. (1956), Phys. Rev. 102, 304.

ROBBINS C.G., CLAUS H. et BECK P.A., à paraître.

ROSE-INNES A.C. (1964), Low Temperature Techniques, English Universities Press, London.

SCHRÖDER K. (1961), J. Appl. Phys. 32, 880.

SCURLOCK R.G. et STEVENS W.N.R. (1965), Proc. Phys. Soc. 86, 331.

STONER E.C. (1946), Rep. Progr. Phys. 9, 43.

UKEI K. et KANDA E. (1966), Proc. of the Low Temperature Calorimetry Conference, Helsinki, Physica 210, 104.

VAN DIJK H., DURIEUX M., CLEMENT J.R. et LOGAN J.K. (1960), National Bureau of Standards Monograph 10.

VAN ELST H.C., LUBACH B. et VAN DEN BERG G.J. (1962), Physica 28, 1297.

WHITE G.K. (1959), Experimental Techniques in Low-Temperature Physics, Clarendon Press, Oxford.